



Уральский
федеральный
университет

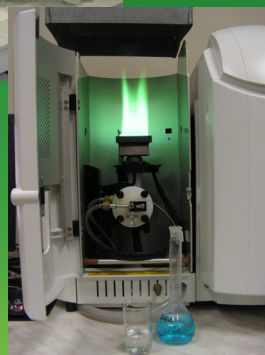
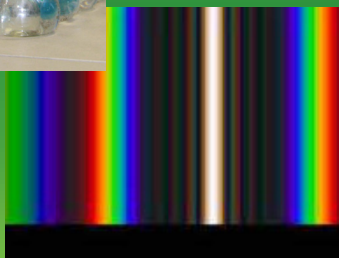
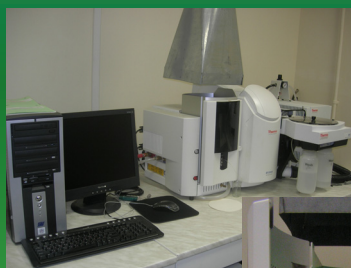
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт естественных наук
и математики

Ю. В. ЕМЕЛЬЯНОВА
М. В. МОРОЗОВА
Е. С. БУЯНОВА

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Практикум



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЫЦИНА

Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, Е. С. Буянова

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Практикум

Рекомендовано методическим советом УрФУ для студентов,
обучающихся по программам бакалавриата и специалитета
по направлениям подготовки 04.03.01 «Химия»,
06.03.01 «Биология», 05.03.06 «Экология и природопользование»,
03.03.02 «Физика», 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2017

УДК 543.42(076.5)
ББК 24.46я73-5
Е60

Р е ц е н з е н т ы:

лаборатория химии соединений редкоземельных элементов
Института химии твердого тела УрО РАН
(заведующий лабораторией кандидат химических наук В. Д. Журавлев);
Е. Г. Калинина, кандидат химических наук,
старший научный сотрудник лаборатории импульсных процессов
Института электрофизики УрО РАН

Под общей редакцией
Е. С. Буяновой

Емельянова, Ю. В.

Е60 Спектроскопические методы анализа в аналитической химии : практикум / Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, Е. С. Буянова ; [под общ. ред. Е. С. Буяновой] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 88 с.

ISBN 978-5-7996-2154-4

В практикуме приводятся общие сведения об оптической спектроскопии и законах поглощения света; теоретические основы методов молекулярной и атомной спектроскопии, в частности спектрофотометрии и эмиссионного спектрального анализа; фотографии и описания современных приборов, в том числе оборудования фирмы Thermo Fisher Scientific, которое используется в учебной работе на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНиМ УрФУ.

Для студентов, изучающих современную аналитическую химию.

УДК 543.42(076.5)
ББК 24.46я73-5

На обложке:

атомно-абсорбционный спектрометр SOLAAR M6,
пламенный атолизатор спектрометра SOLAAR M6, разложение света в спектр

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Введение	5
1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	11
<i>Лабораторная работа 1</i>	
Спектрофотометрическое определение меди(II) в растворе	52
<i>Лабораторная работа 2</i>	
Фотометрическое определение железа(III)	
с сульфосалициловой кислотой методом добавок	55
<i>Лабораторная работа 3</i>	
Спектрофотометрическое определение марганца и хрома	
при совместном присутствии	57
Вопросы для самоконтроля	61
2. АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	62
<i>Лабораторная работа 4</i>	
Полуколичественный спектральный анализ	69
Вопросы для самоконтроля	73
3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	74
<i>Лабораторная работа 5</i>	
Атомно-абсорбционное определение металлов	
в водопроводной или природной воде	84
Вопросы для самоконтроля	86
Список рекомендуемой литературы	87

ПРЕДИСЛОВИЕ

При изучении общего курса аналитической химии студенты осваивают наиболее распространенные спектроскопические методы, такие как спектрофотометрический анализ и некоторые методы атомной спектроскопии. В настоящем руководстве приводятся лабораторные работы, выполнение которых позволит получить определенные навыки в проведении точного аналитического эксперимента, а также при обработке экспериментальных данных. Описаны необходимая аппаратура, используемая при различных измерениях, правила ее эксплуатации и порядок измерений. Лабораторным работам предшествует краткое изложение теоретических основ метода, облегчающее решение конкретных аналитических задач.

Выполняя практические работы, студент должен придерживаться следующих правил:

- 1) ознакомиться с инструкцией по технике безопасности при работе в лаборатории;
- 2) изучить описание конкретной работы, уяснить цель работы и методику ее выполнения;
- 3) ознакомиться с описанием прибора, на котором выполняется работа, и методикой измерений на нем;
- 4) приготовить в строгом соответствии с методикой необходимые приборы, материалы, реактивы и посуду;
- 5) получить у преподавателя или дежурного лаборанта разрешение на включение прибора;
- 6) получить у преподавателя или дежурного лаборанта контрольную задачу и необходимые материалы;
- 7) по окончании работы выключить прибор, привести в порядок и сдать рабочее место лаборанту;
- 8) оформить и сдать преподавателю отчет о проделанной работе.

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопические методы – один из важнейших разделов современной аналитической химии. Высокая специфичность оптической спектроскопии объясняется тем, что каждое вещество обладает своими спектральными свойствами, отличными от спектральных характеристик других веществ. С помощью данного метода можно устанавливать качественный и количественный состав различных проб.

Методы анализа, основанные на поглощении электромагнитного излучения анализируемыми веществами, составляют обширную группу абсорбционных оптических методов. При поглощении света атомы и молекулы анализируемых веществ переходят в новое возбужденное состояние. В зависимости от вида поглощающих частиц и способа трансформирования поглощенной энергии различают:

1. *Атомно-абсорбционный анализ*, основанный на поглощении световой энергии атомами анализируемых веществ.

2. *Молекулярный абсорбционный анализ*, т. е. анализ поглощения света молекулами анализируемого вещества в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра (спектрофотометрия, фотокolorиметрия, ИК спектроскопия).

3. Анализ поглощения и рассеяния световой энергии взвешенными частицами анализируемого вещества (*турбидиметрия, нефелометрия*).

4. *Люминесцентный (флуорометрический) анализ*, основанный на измерении излучения, возникающего в результате выделения энергии возбужденными молекулами анализируемого вещества.

Фотокolorиметрия и спектрофотометрия основаны на взаимодействии излучения с однородными системами, их обычно объединяют в одну группу *фотометрических методов анализа*.

Атомно-эмиссионная спектроскопия – это метод исследования элементного состава вещества по спектру испускания его атомов. При использовании излучения ультрафиолетовой и видимой

области спектра возбуждаются валентные, а при использовании излучения рентгеновской области – внутренние электроны атомов. Для перевода вещества в атомный пар и его возбуждения чаще всего применяют высокотемпературное воздействие на него. При этом возможно возникновение спектров трех типов – непрерывных (или сплошных), полосатых и линейчатых. Линейчатые спектры обусловлены процессами возбуждения электронов свободных атомов и одноатомных ионов. Именно спектры данного типа представляют наибольший интерес для аналитической химии.

Подготовка посуды и реактивов для анализов методами молекулярной и атомной спектроскопии

Методы спектроскопии, как молекулярной, так и атомной, служат для анализа многокомпонентных смесей и основаны на изучении взаимодействия излучения с веществом. Результатом такого взаимодействия является спектр поглощения или испускания излучения. По характеристикам спектра возможно качественное определение компонентов смеси. Различные методы отличаются по своей сути лишь способом получения спектра и энергией излучения.

Количественный анализ смесей часто осуществляют методом градуировочного графика, устанавливая зависимость степени взаимодействия вещества с излучением от его концентрации в смеси. Получив такую зависимость, можно аналитически или графически определить неизвестную концентрацию вещества в смеси.

Оптические методы в зависимости от используемого метода и аппаратуры имеют разную чувствительность. Особо низкими пределами обнаружения элементов отличаются методы атомной спектроскопии (до тысячных долей мкг/л). Поэтому особенно важно не только правильно провести процедуру выполнения анализа (практически полностью автоматизированную в современных приборах), но и весь цикл подготовки к анализу. К нему можно отнести пробоподготовку, пробоотбор, подготовку используемой посуды и реактивов, приготовление стандартных растворов. Особое внимание в данном руководстве уделим последним двум пунктам.

К любому работнику химической лаборатории предъявляется категорическое требование не использовать при анализе грязную посуду. Особенно это касается работы на высокоточном аналитическом оборудовании. Даже ничтожные количества загрязнителей могут резко и зачастую непредсказуемо повлиять на ход химических процессов и погубить результаты длительного труда.

Обычно стеклянная посуда считается вполне чистой, если при ее внимательном рассмотрении не обнаружено никаких загрязнений и после ополаскивания вода стекает со стенок, не образуя отдельных капель. К чистоте посуды, используемой в атомной спектроскопии, предъявляются повышенные требования, так как этот метод анализа является чрезвычайно чувствительным и наличие даже незначительного загрязнения (мкг/л) может привести к ошибкам количественного определения.

Существует множество способов очистки химической посуды. Приведем наиболее распространенные из них.

Мытье водой. Холодная вода отмывает только хорошо растворимые в ней загрязнения. Поскольку при нагревании растворимость большинства веществ в воде резко увеличивается, горячей водой можно вымыть посуду значительно быстрее и лучше. Для механического удаления приставших к стенкам сосуда загрязнений применяют различного рода ерши и щетки с мягкой щетиной.

Мытье с применением моющих средств. Для удаления не растворяющихся в воде загрязнений органического происхождения, особенно жировых и смолистых веществ, можно применять различные моющие растворы. В лабораториях чаще всего используют растворы хозяйственного мыла, чистящих порошков, соды (карбоната натрия), фосфата натрия. Не рекомендуется использовать промышленно выпускаемые моющие средства (например, для мытья посуды), поскольку их достаточно трудно полностью смыть со стенок посуды.

Если загрязнения нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в кислотах или щелочах, их смывают небольшими количествами концентрированных или разбавленных растворов минеральных кислот, например, серной (осторожно!), соляной или азотной, либо водным раствором гидроксида натрия. Иногда для оконча-

тельного удаления загрязнений приходится оставлять посуду на некоторое время в эксикаторе или другом сосуде «замоченной» в растворе кислоты. Для ускорения раствор кислоты или щелочи слегка подогревают.

После мытья посуды щелочными моющими средствами, особенно концентрированными щелочами, следует очень тщательно (не менее 6 раз) промыть ее горячей водой, а еще лучше ополоснуть разбавленной соляной кислотой, так как щелочи хорошо адсорбируются поверхностью стекла и при ополаскивании холодной водой полностью с нее не удаляются.

Пропаривание. Обработка посуды водяным паром позволяет добиться очень высокой степени чистоты, однако требует большой осторожности во избежание получения термических ожогов. Поскольку эта операция довольно длительная (пропаривание обычно продолжается около часа), ее используют при проведении особо тонких работ, когда вредны даже ничтожные количества загрязнений.

Мытье органическими растворителями. Нередко для очистки посуды от нерастворимых в воде органических веществ целесообразно использовать растворители. Наиболее пригодными для этих целей являются ацетон, изопропиловый и этиловый спирт, хлороформ, петролейный эфир и некоторые другие. Посуду несколько раз ополаскивают минимальными порциями подходящего растворителя, сливая его каждый раз в специально отведенную для органических сливов банку (в которую нельзя сливать минеральные кислоты!).

Мытье хромовой смесью. Хромовая смесь относится к одному из самых эффективных моющих средств. Ее действие основано на окислении загрязнений с образованием растворимых соединений. Хромовую смесь готовят, исходя из следующего расчета: к 100,0 мл концентрированной серной кислоты добавляют примерно 9,0000 г сухого дихромата калия. Приготовление и применение этой смеси требует большого внимания и осторожности, так как она очень сильно действует на кожу и одежду. В открытых сосудах хромовая смесь быстро портится, поэтому хранят ее в фарфоровых стаканах, снабженных крышками, или в стеклянных эксикаторах, установленных на эмалированных или керамических поддонах.

Колбы и стаканы больших размеров осторожно ополаскивают изнутри небольшим количеством хромовой смеси, которую потом полностью сливают обратно в сосуд для хранения. Мелкую посуду целиком окунают в хромовую смесь. Далее тигельными щипцами посуду вынимают и промывают большим количеством воды.

Наиболее эффективна нагретая хромовая смесь. Небольшие количества хромовой смеси можно нагревать в прочных термостойких стаканах. При мытье пипеток хромовую смесь набирают в них с помощью резиновой груши.

Свежая хромовая смесь имеет темно-оранжевый цвет. Ее можно использовать многократно. Однако после долгой работы она теряет свои окислительные свойства и приобретает темно-зеленую окраску за счет восстановления ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до Cr^{3+} , что указывает на необходимость ее замены. Используемую хромовую смесь ни в коем случае не следует выливать в раковину. Ее необходимо осторожно перелить в банку для кислых сливов и отнести в специально отведенное для сливов место.

При подготовке посуды для проведения анализов методом атомной спектроскопии можно использовать либо приведенную выше методику (с использованием хромовой смеси), либо следующую: всю используемую для хранения растворов и анализа проб посуду промывают горячей азотной кислотой 1 : 1, а затем большим количеством водопроводной воды и ополаскивают 3–4 раза дистиллированной водой. Для проведения анализа методом спектрофотометрии, как правило, достаточно тщательно промыть посуду водой (если при этом на стенках не остается загрязнений).

При мытье химической посуды необходимо соблюдать следующие основные правила:

1. Мыть посуду следует сразу же после ее использования, в крайнем случае – в конце рабочего дня. Засохшие загрязнения труднее отмываются, а если раствор остается в посуде, со временем компоненты его адсорбируются на стенках сосуда и также труднее отмываются.

2. При выборе способа очистки необходимо исходить из природы загрязнений – их растворимости в воде или водных растворах, органических растворителях, способности окисляться.

3. Если заранее неизвестно, какой метод очистки следует предпочесть, начинать следует с наиболее простого и доступного способа – мытья горячей или мыльной водой. Прибегать к использованию более мощных средств – горячих кислот и щелочей, хромовой смеси – следует только в случаях, когда загрязнения не отмываются водой или когда требуется особая тщательность в отмывании загрязнений (для атомной спектроскопии).

4. При мытье посуды необходимо обязательно надевать резиновые перчатки, а в случаях использования агрессивных жидкостей – защитные очки или маску.

5. Посуду, предназначенную для проведения особо точных операций и для аналитических целей, после мытья водопроводной водой следует несколько раз ополоснуть дистиллированной водой.

Для построения градуировочного графика используют растворы с известной концентрацией определяемого элемента, называемые стандартами. Их можно приготовить из реактивов соответствующей чистоты (ч. д. а. или ос. ч.). Для ответственных анализов стандарты готовятся из государственных стандартных образцов (ГСО) или из сухих веществ по утвержденным методикам.

1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

В зависимости от используемой аппаратуры в фотометрическом анализе различают спектрофотометрический метод – анализ по поглощению монохроматического света и фотоколориметрический – анализ по поглощению полихроматического (немонохроматического) света в видимой области спектра. Оба метода основаны на пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества.

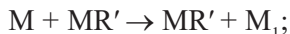
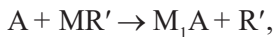
Фотометрические методы подразделяют на *прямые* и *косвенные*. В прямых методах определяемый ион М с помощью реагента R переводят в светопоглощающее соединение MR, а затем измеряют интенсивность светопоглощения раствора этого соединения. При косвенных определениях используют вспомогательные соединения, которые при взаимодействии с определяемым веществом либо разрушаются сами, либо образуют новые светопоглощающие соединения.

Для этих целей применяют следующие приемы:

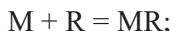
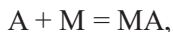
1) образование окрашенного соединения MR' по реакции катионного обмена:



2) разрушение окрашенного соединения MR' по реакции катионного или анионного обмена для определения аниона А или катиона М:



3) выделение определяемого иона в виде малорастворимого соединения (МА) и последующее определение эквивалентного количества осадителя (М) в виде окрашенного соединения:



4) образование окрашенных соединений определяемых ионов по реакциям окисления-восстановления;

5) образование окрашенных соединений в результате синтеза или разрушения сложных органических соединений в присутствии или с участием определяемых ионов;

6) проведение каталитической индикаторной реакции с участием определяемого иона в качестве катализатора между двумя веществами, одно из которых окрашено или может быть превращено в окрашенное соединение.

Косвенные методы, основанные на разрушении окрашенных соединений, применяют в основном для определения галогенид- и сульфат-ионов и некоторых других анионов. Каталитические реакции используют в кинетических методах анализа в сочетании с фотометрическими для определения как катионов, так и анионов. Основными затруднениями при косвенных определениях являются ограниченная специфичность и различные побочные процессы.

Основные закономерности поглощения электромагнитного излучения растворами. Электромагнитное излучение при взаимодействии с веществом может вызывать в нем процессы разнообразной физической природы, используемые в методах химического анализа. Общий характер этих процессов зависит от энергии фотонов. Поэтому для классификации методов анализа весь диапазон энергий электромагнитных квантов делят на области, соответствующие тому или иному физическому процессу. Спектроскопия в УФ и видимой области спектра соответствует спектральному интервалу 200–400 нм (УФ область) и 400–750 нм (видимая область). Физическим процессом, ответственным за возникновение спектров поглощения в этой области, является изменение состояний валентных электронов под воздействием электромагнитного излучения соответствующей длины волны.

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ и видимой области спектра обычно применяют для исследования растворов, которые помещают в кювету – сосуд с плоскими параллельными прозрачными гранями.

Схему прохождения светового потока через светопоглощающий раствор можно представить следующим образом:

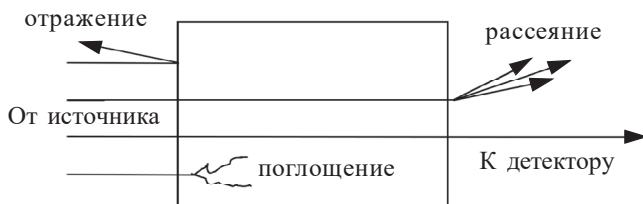


Рис. 1. Прохождение светового потока через кювету с раствором

После прохождения светового луча через кювету его интенсивность уменьшается за счет отражения от стенок кюветы, поглощения образцом и за счет рассеяния на взвешенных частицах. Для учета отражения и рассеяния опыт повторяют с аналогичной кюветой, содержащей только растворитель. Кроме того, рассеяние сводится к минимуму при работе с истинными растворами, а для минимизации отраженного излучения световой поток должен падать на кювету строго перпендикулярно, стенки кюветы должны быть строго параллельны.

Таким образом, при прохождении потока электромагнитного излучения через кювету с исследуемым раствором часть его поглощается раствором, часть теряется на рассеянии и отражении, часть проходит и, попадая на детектор, является аналитическим сигналом. Эта доля излучения, оставшаяся от исходного светового потока после взаимодействия с раствором в кювете, называется светопропусканием и в аналитическом виде рассчитывается по следующему уравнению:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где I_0 – начальная интенсивность светового потока; I – интенсивность светового потока, вышедшего из кюветы. В случае если используется измерение относительно кюветы с растворителем или другим раствором сравнения, то I_0 – интенсивность светового потока, прошедшего через кювету сравнения.

Величину A , рассчитываемую по уравнению

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T, \quad (2)$$

называют оптической плотностью, она показывает, насколько сильно данный раствор поглощает излучение с определенной длиной волны.

Пределы возможных изменений величин оптической плотности и светопропускания можно рассчитать следующим образом:

а) раствор не поглощает световой поток, тогда $I = I_0$ и светопропускание $T = 1$ (или 100 %), а оптическая плотность $A = 0$;

б) световой поток полностью поглощается раствором, тогда $I = 0$ и $T = 0$, а оптическая плотность стремится к бесконечно большой величине. Реально с использованием современных спектрофотометров можно измерять оптическую плотность в интервале от 0 до 2–3 единиц.

Зависимость между ослаблением интенсивности направленного параллельно монохроматического потока электромагнитного излучения и толщиной поглощающего слоя, установленная П. Бугером в 1729 г. и подтвержденная И. Г. Ламбертом в 1760 г., составляет сущность первого закона поглощения: *однородные слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии (при постоянной концентрации растворенного вещества)*. Математически этот закон выражается уравнением экспоненциальной зависимости

$$I = I_0 e^{-kl}, \quad (3)$$

где k – коэффициент поглощения, зависящий от природы растворенного вещества, растворителя, температуры и длины волны падающего на кювету света λ ; l – толщина слоя.

Второй закон поглощения электромагнитного излучения установлен А. Бером в 1852 г., он выражает связь между интенсивностью монохроматического потока и концентрацией вещества в поглощающем растворе: *поглощение потока электромагнитного излучения прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит поток этого излучения*.

Объединенный закон Бугера – Ламберта – Бера выражается уравнением

$$I = I_0 \cdot 10^{-kCl}, \quad (4)$$

где C – концентрация поглощающего вещества.

Если концентрацию C выразить в молях на литр, толщину светопоглощающего слоя l – в сантиметрах, то коэффициент k обозначают символом ε и называют молярным коэффициентом поглощения (часто обозначают еще как ε_m). Логарифмируя выражение (3) и используя понятие оптической плотности (уравнение (2)), получим

$$A = \varepsilon Cl. \quad (5)$$

Закон Бугера – Ламберта – Бера является основным законом светопоглощения. Он универсален для всех спектроскопических абсорбционных методов, потому что при его выводе не делается никаких предположений ни о природе поглощающей среды, ни о характере поглощаемого излучения.

При графическом изображении зависимости оптической плотности от концентрации (при постоянном значении l) получается прямая линия. Эта прямая проходит через начало координат при отсутствии поглощения света растворителем и систематических погрешностей (т. е. раствор с нулевой концентрацией определяемого вещества, что, по сути, является фоновым раствором, не поглощает световой поток, $T = 0$).

Уравнения (4) и (5) выведены для монохроматического света, т. е. света определенной длины волны, который может быть выделен при помощи специального оптического устройства – монохроматора. В фотокolorиметре измерение интенсивности световых потоков производят не в монохроматическом, а в полихроматическом свете, т. е. на довольно широком участке спектра – в интервале длин волн 20–100 нм. В этом случае в уравнении (4) вместо молярного коэффициента поглощения ε_λ можно использовать значение среднего молярного коэффициента светопоглощения (ε_{cp}), зависящее от ширины полосы пропускания светофильтра ($\varepsilon_{cp} < \varepsilon_\lambda$).

Молярный коэффициент поглощения численно равен оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль/л, помещенного в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см (при определенной

длине волны). Молярный коэффициент поглощения одного и того же раствора в разных спектральных диапазонах различается (часто на несколько порядков величины), так как различается способность раствора поглощать излучение с разной длиной волны. Значения ϵ_m даже наиболее интенсивно светопоглощающих (окрашенных) соединений редко превышают $1 \cdot 10^5$. Низкие значения ϵ_m характерны для гидратированных ионов и простейших комплексных соединений. Наиболее высокие значения ϵ_m имеют комплексные соединения ионов металлов с органическими реагентами (примеры – в табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Примеры величин молярных коэффициентов поглощения

Раствор вещества	ϵ_m , л/моль · см
Р.з.э. + HCl	1–10
Комплекс р.з.э. + арсеназо III	$(30–90) \cdot 10^3$
Комплекс титана(IV) с пероксидом водорода	720
Комплекс титана(IV) с хромотроповой кислотой	$1,7 \cdot 10^5$
Комплекс тория(IV) с арсеназо III	$1,27 \cdot 10^5$

Чувствительность и избирательность спектрофотометрических определений. Графическая интерпретация основного закона светопоглощения представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат. Тангенс угла ее наклона пропорционален величине ϵ_m и характеризует чувствительность спектрофотометрических определений. Чем выше значение молярного коэффициента поглощения, тем круче идет градуировочный график и тем выше чувствительность определения, потому что в этом случае тому же изменению оптической плотности (или светопоглощения) соответствует меньшее изменение концентрации раствора.

Большинство веществ неравномерно поглощают отдельные участки сплошного излучения (например, видимого света). Для характеристики избирательности поглощения электромагнитного излучения растворами веществ пользуются кривыми светопогло-

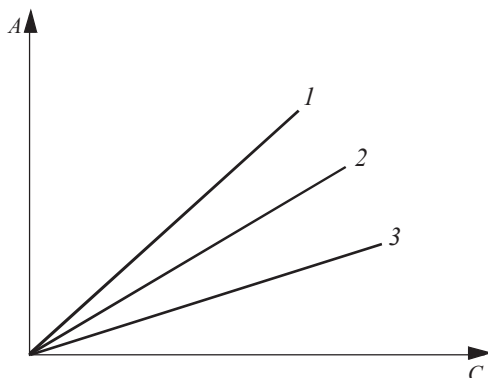


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации.
Чувствительность определения понижается от графика 1 к графику 3

щения или так называемыми *спектрами поглощения*. Это есть зависимость оптической плотности раствора от длины волны падающего света. Для раствора, содержащего единственное достаточно простое по составу светопоглощающее соединение, вид спектра может быть как на рис. 3. Полоса поглощения характеризуется в первую очередь значением λ_{\max} , т. е. длиной волны, отвечающей максимальной оптической плотности (или максимальному значению ε_m).

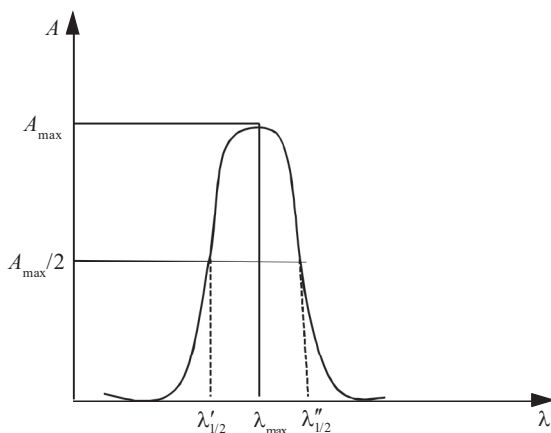


Рис. 3. Общий вид простого спектра поглощения
и схема расчета полуширины полосы поглощения

В молекулярном абсорбционном анализе большое значение имеет также ширина полосы поглощения. Чем шире полоса, тем труднее анализировать смесь нескольких светопоглощающих соединений, так как при этом более вероятно взаимное наложение полос. Ширину полосы точно установить нельзя, поскольку по обе стороны от λ_{\max} интенсивность поглощения лишь асимптотически приближается к нулю. Поэтому пользуются такой характеристикой, как *полуширина полосы поглощения*.

Полушириной полосы поглощения называют расстояние $\lambda''_{1/2} - \lambda'_{1/2} = \Delta\lambda_{1/2}$ в нм (Å), соответствующее половине максимальной оптической плотности или максимального значения ϵ_m . Другими словами, это ширина оптической линии, измеряемая на половине ее высоты (интенсивности). В большинстве случаев полуширина полосы поглощения простых молекул составляет 80–100 нм. Сложные молекулы нередко имеют несколько полос поглощения, некоторые из которых могут накладываться друг на друга.

По спектрам поглощения производится выбор длины волны, которая отвечает максимальной чувствительности спектрофотометрического определения, т. е. той величине λ , при которой исследуемое вещество наиболее сильно поглощает электромагнитное излучение. Для этого строятся и сопоставляются спектры поглощения индивидуального соединения, имеющего различные концентрации, с градуировочными графиками, которые построены для этого вещества в максимуме светопоглощения, и при какой-либо другой длине волны (рис. 4).

Очевидно, что максимальная чувствительность достигается при λ_{\max} , так как при этом наблюдается максимальное значение тангенса угла наклона градуировочного графика.

Наиболее важной характеристикой, определяющей возможность анализа достаточно сложных смесей, является селективность определения. Рассмотрим эту проблему на примере анализа двухкомпонентных смесей. Если в растворе содержится n светопоглощающих компонентов, которые не вступают друг с другом в химическое взаимодействие, то при условии соблюдения основного закона светопоглощения (закона Бугера – Ламберта – Бера) оптическая

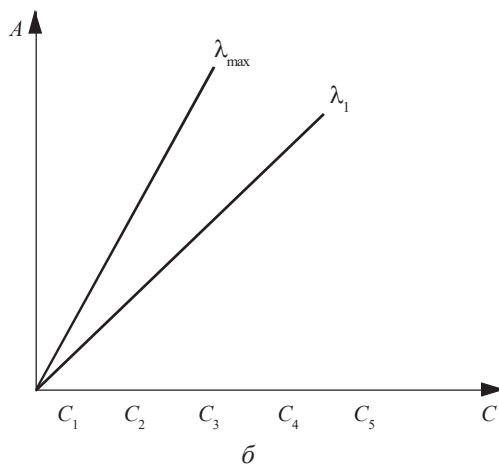
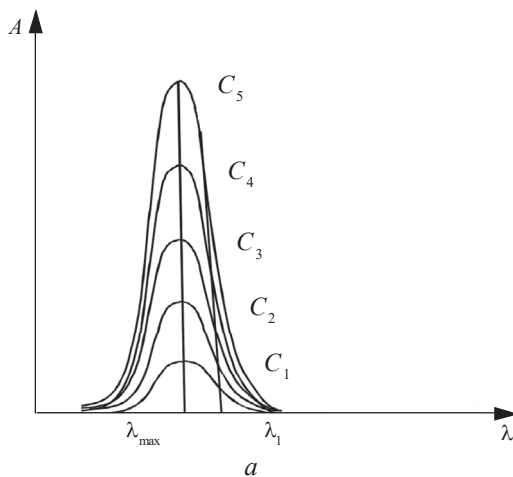


Рис. 4. Зависимости оптической плотности растворов простого соединения от длины волны (спектры поглощения) (a) и зависимости оптической плотности от концентрации при двух длинах волн (б)

плотность такого раствора при каждой конкретной длине волны будет равна сумме парциальных оптических плотностей всех содержащихся в растворе светопоглощающих компонентов.

В этом проявляется закон аддитивности (принцип аддитивности или правило аддитивности) оптических плотностей:

$$A = \varepsilon_1 C_1 l + \varepsilon_2 C_2 l + \dots + \varepsilon_n C_n l = l \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i, \quad (6)$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ – молярные коэффициенты поглощения компонентов смеси по отношению к излучению одной и той же длины волны; C_1, C_2, \dots, C_n – соответствующие молярные концентрации компонентов смеси. Таким образом, в спектре многокомпонентной системы суммарная при каждой определенной длине волны излучения интенсивность поглощения будет равна сумме интенсивностей поглощения каждого индивидуального компонента.

Спектрофотометрический анализ двухкомпонентных систем. Для двухкомпонентных смесей светопоглощающих соединений можно выделить три типичные ситуации.

1. Спектры светопоглощающих соединений не перекрываются (рис. 5). В этом случае, если нет отклонений от закона Бугера – Ламберта – Бера, для каждого соединения по растворам с известной концентрацией строятся независимые градуировочные графики при $\lambda_{1\max}$ и $\lambda_{2\max}$ и по ним определяется концентрация каждого из исследуемых двух веществ отдельно.

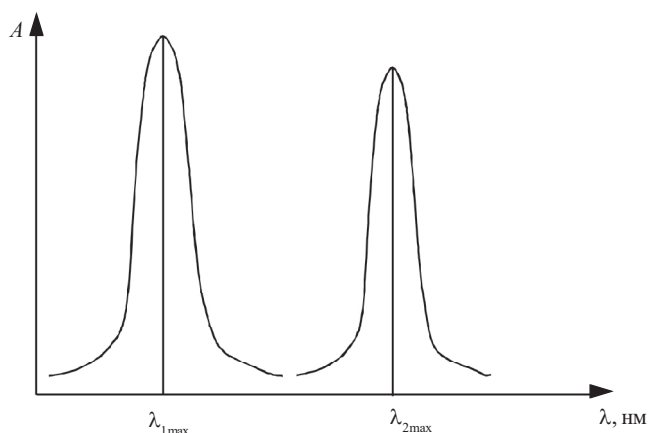


Рис. 5. Спектры поглощения двух простых соединений, не имеющих областей перекрывания

2. Спектры светопоглощающих соединений перекрываются полностью (рис. 6). В данном случае, несмотря на то что нет такой спектральной области, где поглощало бы только одно соединение, максимумы их светопоглощения лежат при разных длинах волн λ_1 и λ_2 . Отметим, что речь идет о соединениях, химически друг с другом не взаимодействующих.

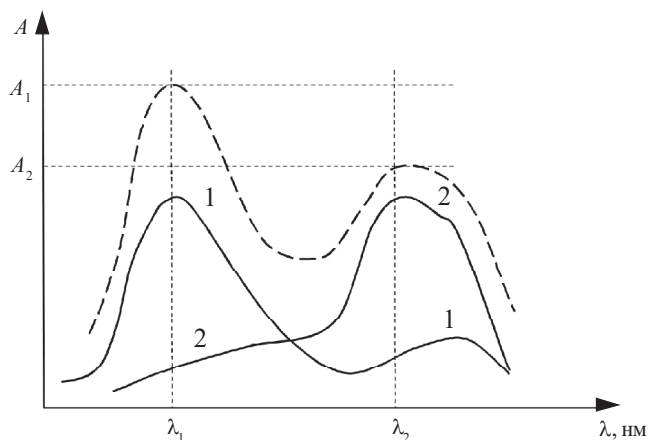


Рис. 6. Спектры поглощения чистых веществ 1 и 2 и их смеси (1 : 1)

Применив к этой системе основной закон светопоглощения и закон аддитивности оптических плотностей, получаем для светопоглощения при λ_1 следующее выражение:

$$A_{\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} C_1 l + \varepsilon_{2\lambda_1} C_2 l. \quad (7)$$

При λ_2 можно записать аналогичное выражение:

$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{1\lambda_2} C_1 l + \varepsilon_{2\lambda_2} C_2 l. \quad (8)$$

Значения молярных коэффициентов светопоглощения либо берут из таблиц, либо определяют экспериментально следующим образом. Приготавливают стандартный раствор исследуемого вещества 1 и измеряют его оптические плотности при тех длинах волн, при которых будут вести спектрофотометрирование смеси

обоих компонентов. Затем рассчитывают значение молярного коэффициента светопоглощения ϵ при λ_1 и λ_2 . Аналогичным образом определяют значение ϵ для компонента 2. Толщина светопоглощающего слоя указана на кювете. По закону Бугера – Ламберта – Бера, зная концентрацию и длину кюветы и измерив оптическую плотность, можно рассчитать значение молярного коэффициента поглощения раствора индивидуального компонента. Система двух линейных уравнений с двумя неизвестными легко решается:

$$C_1 = \frac{\epsilon_{2\lambda_1} A_{\lambda_2} - \epsilon_{2\lambda_2} A_{\lambda_1}}{(\epsilon_{1\lambda_2} \epsilon_{2\lambda_1} - \epsilon_{1\lambda_1} \epsilon_{2\lambda_2})l}, \quad (9)$$

$$C_2 = \frac{\epsilon_{1\lambda_1} A_{\lambda_2} - \epsilon_{1\lambda_2} A_{\lambda_1}}{(\epsilon_{1\lambda_1} \epsilon_{2\lambda_2} - \epsilon_{1\lambda_2} \epsilon_{2\lambda_1})l}. \quad (10)$$

3. Спектры двух светопоглощающих соединений перекрываются частично. В практическом отношении наибольший интерес представляет случай, когда удастся найти такой участок спектра, в котором поглощением одного из компонентов можно пренебречь (рис. 7).

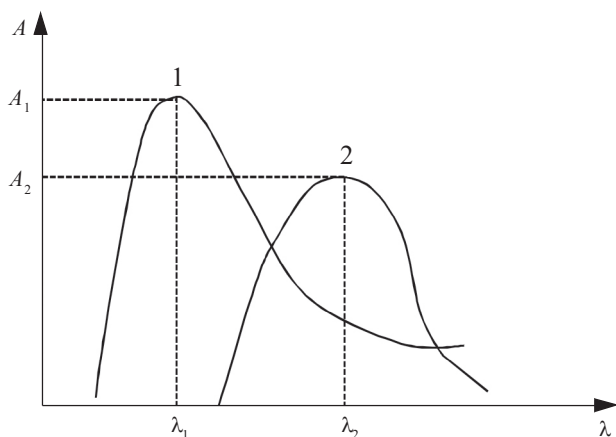


Рис. 7. Кривые светопоглощения двух веществ.
Имеется участок, где поглощает лишь одно вещество

Требование к выбору длин волн λ_1 и λ_2 сводится к тому, чтобы при одной длине волны было минимально (отсутствовало) влияние одного компонента на поглощение другого компонента (в данном случае λ_1), а другая длина волны (в данном случае λ_2) соответствовала бы максимуму поглощения второго компонента.

В этом случае при длине волны λ_1 по измеренной величине оптической плотности A_1 обычным способом находят концентрацию первого вещества:

$$C_1 = \frac{A_1}{\varepsilon_{1\lambda_1} l}. \quad (11)$$

Концентрацию второго вещества находят, подставляя в уравнение (9) найденное значение C_1 :

$$C_2 = \frac{A_2 - \varepsilon_{1\lambda_2} C_1}{\varepsilon_2 \lambda_2 l}. \quad (12)$$

Возможен вариант нахождения концентраций соединений с применением трех градуировочных графиков. В качестве примера такого определения далее приведена лабораторная работа по совместному определению марганца и хрома.

Учет возможных отклонений от основного закона светопоглощения. Справедливость закона Бугера – Ламберта – Бера доказана и теоретически, и экспериментально и не подвергается сомнению, однако в реальных условиях спектрофотометрических измерений имеют место так называемые кажущиеся отклонения от этого закона. Практически это приводит к отклонению от линейности графика зависимости оптической плотности от концентрации (градуировочного графика) в определенной области. Такие кажущиеся отклонения делят на две группы – инструментальные (физические) и химические.

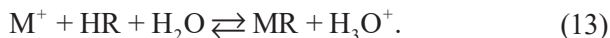
Физические отклонения. Главной физической причиной кажущихся отклонений является немонохроматичность поглощаемого светового потока. Даже в тех случаях когда в качестве источника света используется лазер, возможно нарушение монохроматичности светового потока. Кроме того, схема прохождения светового потока

через кювету с раствором (см. рис. 1) предполагает наличие возможности потерь светового потока за счет его отражения на границе раздела раствор – кювета. Доля этих потерь зависит от показателей преломления пограничных сред, а показатели преломления растворов зависят от их концентрации. Поэтому зависимость величины I на выходе из кюветы, а соответственно и оптической плотности, от концентрации раствора будет иметь значительно более сложный характер, чем это следует из основного закона светопоглощения (уравнение (5)).

Другой физической причиной нарушения закона Бугера – Ламберта – Бера является рассеяние света. Это явление может возникнуть в оптической схеме прибора вследствие отражения света от поверхности зеркал, линз, а кроме того – в растворе при возникновении конвективных потоков за счет неравномерного нагрева. Степень влияния рассеянного света на истинное значение светопоглощения зависит от диапазона измеряемых оптических плотностей. Она увеличивается с возрастанием оптической плотности анализируемого раствора. Особенно сильное влияние оказывает рассеянный свет на светопоглощение в УФ области спектра ($\lambda < 220$ нм). В современных высокочувствительных спектрофотометрах уровень рассеяния света не превышает 0,001 %.

Химические причины отклонений. Главными химическими причинами являются побочные реакции, которые приводят к различной (и часто недостаточной) степени связанности определяемого компонента в светопоглощающее соединение.

Предположим, что для определения металла M используют реакцию с органическим реагентом HR :



В результате должна количественно образоваться аналитическая форма MR , являющаяся фотометрируемым соединением с молярным коэффициентом поглощения ε_{MR} , концентрация которой C (моль/л) равна исходной концентрации ионов металла M^{+} . Соответственно должно выполняться соотношение

$$A = \varepsilon_{MR} Cl, \quad (14)$$

где A – истинное значение оптической плотности.

Если ионы металлов под влиянием примесей, присутствующих в анализируемом растворе, не полностью переходят в аналитическую форму, концентрация светопоглощающей формы MR уменьшается по сравнению с общей концентрацией иона металла в растворе, и измеренная оптическая плотность, равная

$$A_{\text{изм}} = \varepsilon_{\text{MR}} C \alpha_{\text{MR}} l, \quad (15)$$

где α_{MR} , мольная доля светопоглощающей формы MR от общей концентрации C определяемого компонента, будет меньше оптической плотности раствора той же концентрации иона металла, измеренной при построении градуировочного графика. Это отрицательное значение отклонения от основного закона светопоглощения.

Положительные отклонения от закона могут наблюдаться, когда в растворе образуются ионные ассоциаты с участием определяемого компонента или другие сложные соединения с молярными коэффициентами поглощения, превышающими ε_{MR} .

П р и м е р ы. Растворы дихроматов не подчиняются закону Бугера – Ламберта – Бера, так как вследствие гидролитической деполимеризации с увеличением концентрации $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ становится более заметным сдвиг равновесия в сторону образования CrO_4^{2-} . Спектры поглощения ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} различны, поэтому возникает отклонение от основного закона поглощения. При подкислении раствора дихромата равновесие гидролитической деполимеризации смещается в сторону образования $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и отклонение от закона Бугера – Ламберта – Бера практически не проявляется.

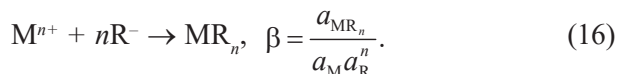
Такого же эффекта можно добиться, добавив в систему щелочь. В этом случае равновесие сместится в сторону образования ионов CrO_4^{2-} . При образовании малоустойчивых комплексов, например интенсивно окрашенных роданидных комплексов железа(III), отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера вызываются малым и переменным выходом наиболее интенсивно окрашенного комплекса FeSCN^{2+} , а также образованием смеси окрашенных комплексов. В данном случае избыток реагента позволяет в определенной степени устранить рассматриваемое явление.

Чтобы предотвратить протекание недопустимой здесь реакции гидролиза ионов Fe^{3+} , раствор должен быть сильноокислым.

Для обеспечения образования в фотометрической системе одного поглощающего соединения необходимо также контролировать pH раствора, особенно при работе с аналитическими органическими реагентами. Например, салициловая кислота в зависимости от pH раствора способна образовывать с ионами Fe^{3+} комплексы различного состава и окраски. Так, при $\text{pH} = 2-4$ образуется фиолетовый моносалицилат FeSal^+ , при $\text{pH} = 4-8$ – красный дисалицилат FeSal_2^- и при $\text{pH} > 10$ – желтый трисалицилат FeSal_3^{3-} . Поэтому, чтобы обеспечить максимальный выход желаемого комплекса, необходимо и соответствующим образом стабилизировать pH раствора.

Фотометрические реакции. В фотометрическом анализе применяют различные типы окрашенных соединений. Из однородно-лигандных комплексов используют преимущественно комплексные и внутрикомплексные (хелатные) соединения ионов металлов с органическими реагентами. Для ряда металлов находят применение ацидокомплексы с неорганическими лигандами (SCN^- , Cl^- , Br^- , I^-), пероксидные комплексы и гетерополисоединения (для As, Ge, Mo, P, Si, V, W). Светопоглощение окрашенных растворов зависит от природы светопоглощающих соединений, условий их образования и состава среды.

Полнота протекания фотометрических реакций. Процесс образования комплексных соединений характеризуется константой устойчивости:



В практических целях пользуются не термодинамической, а концентрационной константой устойчивости:

$$\beta_{\text{MR}_n} = \frac{[\text{MR}_n]}{[\text{M}][\text{R}]^n}. \quad (17)$$

В реальных условиях проведения анализа определяемые ионы и фотометрические реагенты участвуют в побочных, сопряженных равновесиях. В этом случае для оценки относительной

устойчивости комплексных соединений пользуются условной константой устойчивости:

$$\beta'_{MR_n} = \frac{[MR_n]}{C_M C_R^n}, \quad (18)$$

где C_M , C_R – суммарные равновесные концентрации всех ионных форм определяемого катиона и реагента.

Заменяя в выражении условной константы суммарные равновесные концентрации через молярные доли соответствующих частиц, получаем формулу для вычисления условной константы устойчивости комплекса при любых заданных условиях:

$$\beta'_{MR_n} = \frac{[MR_n]}{\left(\frac{[M]}{\alpha_M}\right) \left(\frac{[R]}{\alpha_R}\right)^n} = \beta_{MR_n} \alpha_M \alpha_R^n. \quad (19)$$

С помощью условной константы устойчивости можно найти количественную зависимость между концентрацией определяемого иона М и реагента R, когда определяемый ион практически полностью связывается в фотометрируемый комплекс MR_n .

Если образуется комплекс состава MR_n , то практически полное связывание определяемого иона в окрашенное соединение будет происходить в тех случаях, когда равновесная концентрация комплекса составит не менее 99 % от общей концентрации определяемого иона М – $[MR_n] \geq 0,99C_M$. В условиях равновесия при стехиометрическом соотношении компонентов М и R концентрация реагента, не связанного в комплекс, будет в n раз больше концентрации иона М – $C_R = nC_M$. Вводя эти условия в выражение условной константы устойчивости, получим

$$\beta'_{MR_n} = \frac{[MR_n]}{C_M C_R^n} = \frac{0,99C_M}{0,01C_M (n \cdot 0,01C_M)^n} = \frac{0,99C_M}{n^n (0,01C_M)^{n+1}}, \quad (20)$$

откуда

$$\beta'_{MR_n} C_M^n \geq 10^{2(n+1)} / n^n. \quad (21)$$

Следовательно, если неравенство соблюдается, то фотометрируемое соединение настолько устойчиво в водном растворе, что даже в отсутствие избытка реагента определяемый ион практически полностью переходит в окрашенный комплекс.

Если реакция комплексообразования протекает в присутствии p -кратного избытка реагента ($C_R = pnC_M$), то для тех же условий, обеспечивающих образование комплекса не менее чем на 99 %, получим

$$\begin{aligned}\beta'_{MR_n} &= \frac{[MR_n]}{C_M C_R^n} = \frac{0,99C_M}{0,01C_M (pnC_M - 0,99nC_M)^n} = \\ &= \frac{0,99C_M}{(nC_M)^n (0,01C_M)^n (p - 0,99)^n},\end{aligned}\quad (22)$$

откуда

$$\beta'_{MR_n} C_M^n \geq \frac{0,99 \cdot 10^2}{(np - 0,99n)^n}, \quad (23)$$

или

$$\beta'_{MR_n} C_M^n \geq \frac{10^2}{n^n (p - 1)^n}. \quad (24)$$

Соблюдение этого неравенства свидетельствует о практически полном переходе определяемого иона М в окрашенное соединение, который достигается при p -кратном избытке реагента.

При невысокой относительной устойчивости комплекса, когда неравенства (21) и (24) не соблюдаются, необходимая степень связанности определяемого иона в окрашенное соединение обеспечивается избытком фотометрического реагента. Полагая, как и ранее, $[MR_n] \geq 0,99C_M$, из выражения условной константы устойчивости найдем, что

$$\frac{[MR_n]}{C_M} = \frac{0,99C_M}{0,01C_M} \approx 10^2. \quad (25)$$

Следовательно,

$$\beta'_{MR_n} C_R^n \geq 10^2. \quad (26)$$

При этих условиях определяемый ион М практически полностью будет связан в окрашенный комплекс MR_n . Из неравенства (26) легко вычислить равновесную концентрацию фотометрического реагента, необходимую для практически полного перехода определяемого иона в окрашенное соединение:

$$[C_R] \geq \left(100 / \beta'_{MR_n} \right)^{1/n}. \quad (27)$$

Общая концентрация реагента будет складываться из равновесной и координационно-связанной концентраций:

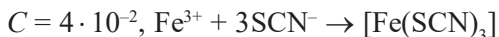
$$C_R = [C_R] + \bar{n}C_M, \quad (28)$$

где \bar{n} – среднее координационное число.

Окрашенное соединение можно считать удобным для применения в фотометрии, если оно имеет постоянный состав, отвечающий определенной химической формуле. Постоянный состав окрашенного соединения обуславливает постоянство интенсивности окраски раствора и является одним из основных факторов, влияющих на точность фотометрического определения. Однако на практике нередко наблюдается непостоянство состава. Рассмотрим основные причины этого.

Изменение состава окрашенного комплекса в связи со ступенчатым характером его образования и диссоциации. Определяемый ион М, образуя окрашенное соединение MR_n , может быть связан с различным числом ионов (или молекул) реагента R, поэтому в растворе часто находятся в равновесии различные по составу комплексные ионы (MR , MR_2 , MR_3 , ...), имеющие, как правило, одинаковую окраску разной интенсивности.

Например, Fe^{3+} образует с SCN^- ряд комплексных ионов кроваво-красного цвета различной интенсивности в зависимости от концентрации роданид-иона (моль/л):



и т. д.

Чтобы избежать больших ошибок из-за непостоянства интенсивности окраски анализируемых растворов, необходимо выбирать такие реагенты, с которыми определяемый ион давал бы прочное комплексное соединение, состоящее лишь из какого-то одного комплексного иона. Если такой реагент выбрать невозможно, то определение следует проводить при одинаковых избыточных концентрациях реагента в стандартном и исследуемом растворах.

Разложение окрашенного соединения во времени. Многие соединения изменяют интенсивность своей окраски во времени. В некоторых случаях из-за малой скорости реакции образования окрашенных соединений интенсивность окраски развивается постепенно и лишь по истечении определенного времени (10–20 мин) достигает своего максимального и постоянного значения. В других случаях, наоборот, интенсивность окраски развивается очень быстро, но ее постоянное значение сохраняется сравнительно недолго. Спустя некоторое время интенсивность окраски начинает уменьшаться либо потому, что происходит окислительно-восстановительное взаимодействие между реагирующими ионами, либо в результате постепенного разрушения окрашенного соединения под влиянием присутствующих в растворе посторонних веществ, изменения рН среды, явлений протолиза, ассоциации и т. п.

В фотометрическом анализе можно использовать только такие окрашенные соединения, которые сохраняют устойчивую окраску не менее 10–15 мин. Если же устойчивых окрашенных соединений получить не удастся, то используют стойкие имитирующие растворы, одинаковые с ними по окраске, либо к исследуемому окрашенному раствору добавляют специальные стабилизирующие

вещества: желатин, крахмал, гуммиарабик, некоторые органические растворители.

Для изучения изменения окраски во времени готовят 2–3 пробы окрашенного раствора и следят за изменением интенсивности его окраски во времени, сравнивая со свежеприготовленными окрашенными растворами той же концентрации или периодически измеряя оптическую плотность. Постоянство значений оптической плотности окрашенного раствора в течение определенного времени свидетельствует о постоянстве интенсивности его окраски.

Присутствие посторонних веществ, взаимодействующих с определяемым ионом М или с выбранным для фотометрирования реагентом R. Посторонние ионы, присутствующие в анализируемом растворе одновременно с определяемым ионом, часто оказывают значительное влияние на результаты фотометрического анализа. Особенно необходимо учитывать комплексообразующую способность посторонних ионов.

Если определяемый ион М образует с реагентом R относительно менее прочное соединение, чем с посторонним ионом, то определение иона М с помощью данного реагента становится практически невозможным. В этом случае необходимо либо удалить посторонний ион, либо подобрать другой реагент, либо изменить условия проведения анализа таким образом, чтобы относительная устойчивость фотометрируемого соединения была бы значительно выше, чем относительная устойчивость бесцветного комплекса определяемого иона с посторонним конкурирующим лигандом. Например, при определении Fe(III) при pH ~ 3 присутствие небольших количеств фторид-ионов вызывает заметное обесцвечивание раствора роданида железа, так как ионы Fe(III) связываются в более прочный фторидный комплекс и ни при каких значениях pH раствора влияние фторид-ионов устранить не удастся.

В присутствии фторид-ионов Fe(III) можно определять с помощью другого реагента, например, салициловой кислоты, с которой ионы Fe(III) образуют более прочный салицилатный комплекс.

Даже в тех случаях когда окрашенное соединение определяемого иона М с реагентом R прочнее, чем бесцветное соединение

с посторонним ионом, мешающее влияние последнего все же может сказываться и уменьшать выход окрашенного соединения. Мешающее влияние в этом случае может быть сведено к минимуму или полностью устранено введением в раствор соответствующего избытка фотометрического реагента.

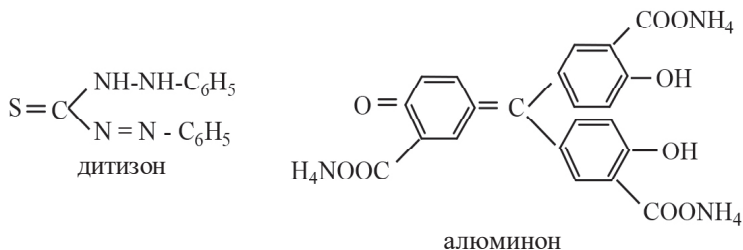
Влияние pH раствора на образование фотометрируемых соединений. Рассмотрим основные случаи влияния кислотности среды на воспроизводимость и правильность фотометрических определений в зависимости от природы аналитического реагента.

Окрашенные комплексы с анионами сильных кислот. Повышение кислотности не оказывает влияния на равновесие, так как кислоты диссоциированы практически нацело и анионы сильных кислот (Cl^- , I^- , SCN^- и др.) не связываются в молекулы кислоты. Следовательно, повышение кислотности раствора не приводит к разрушению окрашенного соединения, образованного анионом сильной кислоты.

При уменьшении кислотности среды, т. е. при повышении pH раствора, катионы металла, как правило, взаимодействуют с OH^- -ионами, образуя в конечном счете малорастворимые гидроксиды или основные соли. Окрашенное соединение при этом разрушается. Малорастворимое соединение может и не образоваться, тем не менее участие определяемых катионов в сопряженном комплексообразовании с OH^- -ионами значительно уменьшает условную константу устойчивости окрашенного комплекса и, следовательно, приводит к уменьшению степени связанности определяемого иона в окрашенное соединение. Особенно сильное влияние наблюдается для малопрочных комплексов, которые при увеличении pH раствора могут быть разрушены полностью.

Поэтому реакции образования окрашенных соединений ионов металлов с анионами сильных кислот целесообразно проводить в достаточно кислых средах, где условная константа устойчивости окрашенного комплекса сохраняет свое наибольшее значение.

Окрашенные комплексы с анионами слабых кислот. Слабые кислоты и их соли очень широко применяются как фотометрические реагенты. Большинство органических реагентов относится к этой группе, например:



В таких случаях изменение рН раствора оказывает очень сильное, хотя внешне и не всегда заметное влияние. Полнота связывания иона М в окрашенное соединение MR_n зависит от концентрации в растворе анионов реагента R, которая, в свою очередь, зависит от концентрации H^+ в растворе. В кислых растворах концентрация R бывает невелика, так как равновесие ионизации слабой кислоты HR сильно смещено в сторону недиссоциированной (кислотной) формы реагента. Увеличить концентрацию R путем повышения общей концентрации реагента не всегда удастся, поскольку слабые органические кислоты часто имеют ограниченную растворимость. В этом случае концентрацию увеличивают повышением рН раствора, которое смещает равновесие ионизации кислоты в сторону его солевой формы R.

Таким образом, реакции образования окрашенных соединений ионов металлов с анионами слабых кислот следует проводить по возможности в менее кислых средах. Однако уменьшение концентрации H^+ необходимо осуществлять очень осторожно, так как при повышении рН раствора может происходить образование основных солей или гидроксидов определяемых металлов, может изменяться состав окрашенного соединения вследствие ступенчатости комплексообразования. В некоторых случаях, когда влияние конкурирующего комплексообразования OH^- -ионов преобладает над влиянием депротонирования реагента, повышение рН раствора может привести к противоположным результатам, т. е. к уменьшению степени связанности иона М в окрашенное соединение.

При повышении рН раствора может происходить образование гидроксокомплексов или гидроксидов определяемых металлов, может изменяться состав светопоглощающего соединения вследствие

ступенчатого комплексообразования. Следует считаться также с тем, что при повышении рН определяемый ион может образовывать иные светопоглощающие соединения с реагентом. В результате молярная доля аналитической формы определяемого компонента уменьшится, что приведет к увеличению погрешности измерения. Поэтому максимальный выход светопоглощающего комплекса будет наблюдаться только в определенном интервале значений рН раствора, который и необходимо использовать для определения.

Оптимальную кислотность раствора, при которой необходимо проводить анализ, можно определить по максимальному значению условной константы устойчивости окрашенного комплекса (рис. 8).

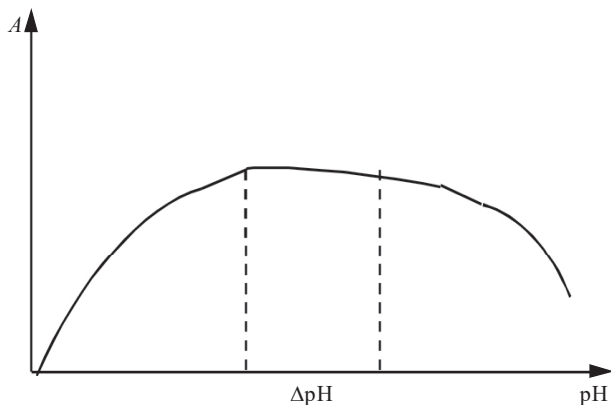
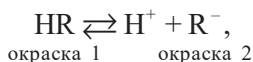


Рис. 8. Определение оптимального значения рН

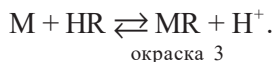
Окрашенные комплексы с реагентами, проявляющими индикаторные свойства. Многие окрашенные реагенты, являющиеся слабыми органическими кислотами, проявляют индикаторные свойства (ализарин, дитизон, арсеназо и др.). Такие реагенты способны изменять свою окраску с изменением концентрации H^+ . Это связано с состоянием равновесия, в котором кислотная (молекулярная) форма реагента-индикатора HR отличается по структуре и окраске от солевой формы R этого же реагента. При повышении рН раствора происходит более полное превращение кислотной формы реагента в солевую. Понижение рН раствора приводит

к увеличению концентрации слабой кислоты. В растворе могут иметь место следующие равновесия:

для реагента



для раствора комплекса



Если светопоглощение форм R^- и MR характеризуется близкими значениями λ_{max} (окраски 2 и 3 близки), то даже при отсутствии в растворе определяемого иона M может быть зафиксировано светопоглощение солевой формы реагента, что приведет к существенным погрешностям в выполнении анализа

Таким образом, несоблюдение постоянства pH среды вызовет изменение не только интенсивности окраски раствора, но даже самой окраски. Например, алюминий в слабокислой среде при $\text{pH} \geq 4,5$ образует с ализарином комплексное соединение красного цвета, сам ализарин при этом значении pH имеет желтый цвет. Однако при $\text{pH} > 5,5$, вследствие преобладания солевой формы ализарина, раствор приобретает красно-фиолетовый цвет, который легко можно принять за окраску комплекса алюминия с ализарином. Поэтому определение алюминия с ализарином рекомендуется проводить в интервале $\text{pH} = 4,5-5,0$. Следовательно, при использовании реагентов, проявляющих индикаторные свойства, реакции образования окрашенных соединений следует проводить при строго определенной кислотности раствора. Нужный интервал pH среды обеспечивается, как правило, применением буферных растворов.

Методы определения концентрации веществ в растворах. В спектрофотометрии можно выделить методы анализа одного компонента и методы анализа многокомпонентных смесей.

Определение одного вещества в растворе. Метод градуировочного графика получил наибольшее распространение в аналитической практике. Он основан на построении графической

зависимости $A = f(C)$. Предварительно устанавливают длину волны, близкую к максимуму поглощения. Затем готовят серию стандартных растворов (растворов с известной концентрацией определяемого вещества), охватывающих область возможных изменений концентраций компонента в анализируемых растворах, измеряют их оптическую плотность при выбранной длине волны и наносят полученные данные на график в координатах A – C . Для построения графика следует брать 6–8 точек. Если метод обладает низкой сходимостью (повторяемостью), то каждую точку следует повторить 3–4 раза. При подчинении закону Бугера – Ламберта – Бера график должен иметь вид прямой, выходящей из начала координат. Концентрацию анализируемого раствора C_x находят по графику после определения его оптической плотности A_x в тех же условиях.

Если же наблюдаются отклонения от линейности (от закона Бугера – Ламберта – Бера), то для построения калибровочного (градуировочного) графика берут значительно большее количество стандартных растворов (10–12 точек), чтобы передать детали кривизны.

Метод, основанный на определении ε . Из экспериментальной зависимости $A = f(C)$, полученной в градуировочной серии, рассчитывают величину ε при помощи стандартной процедуры линейного весового метода наименьших квадратов, а также ее погрешность. Необходимую информацию о зависимости ошибки измерения от величины A берут из паспорта прибора или из данных о сходимости для разных концентраций. Затем находят концентрацию анализируемого раствора C_x из его оптической плотности A_x . При оценке погрешности полученной величины учитывают найденную ранее погрешность ε .

Пусть модель имеет простейший вид $A = \varepsilon l C$. Если абсолютная погрешность измерения оптической плотности приблизительно постоянна во всем используемом диапазоне, то величина ε рассчитывается по уравнению

$$\varepsilon = \left(\sum A_i C_i \right) / l \left(\sum C_i^2 \right), \quad (29)$$

а величина ее стандартного отклонения

$$\sigma_{\varepsilon} = \sigma_A / l \left(\sum C_i^2 \right)^{1/2}, \quad (30)$$

где A_i и C_i – оптические плотности и концентрации в градуировочной серии; σ_A – стандартное отклонение оптической плотности.

Метод добавок. Определение концентрации раствора методом добавок основано на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества. Метод добавок применяют для устранения мешающего влияния посторонних примесей при оценке правильности методики. Этот метод позволяет создать одинаковые условия для фотометрирования исследуемого и стандартного (с добавкой) окрашенных растворов, поэтому его целесообразно применять для определения малых количеств различных элементов в присутствии больших количеств посторонних веществ. Метод добавок требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

Измеряют оптическую плотность A_x анализируемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества A_{x+A} . Тогда C_x рассчитывают из уравнений

$$\frac{A_x}{A_{x+A}} = \frac{C_x}{C_x + C_A}, \quad C_x = C_A \frac{A_x}{A_{x+A} - A_x}, \quad (31)$$

где C_A – концентрация добавки с учетом разбавления;

$$C_A = \frac{C_0 V_0}{V_x V_0}, \quad (32)$$

где V_x – объем анализируемого раствора. (32)

Экспериментально достаточно использовать один раствор с добавкой, но более точное измерение достигается при использовании двух и более растворов с разными добавками. Добавкой является аликвота отдельно приготовленного раствора определяемого компонента (например, Fe^{3+}) известной концентрации и определенного объема. При этом в мерные колбы одинакового объема

помещают одинаковые аликвоты исследуемого раствора, а в колбы с добавками – одинарную, двойную (и т. д.) аликвоту добавки. Кроме того, готовят фоновый раствор, содержащий только растворитель и все компоненты, кроме определяемого раствора и добавки. Далее доводят колбы до метки фоновым раствором.

Последовательное измерение оптической плотности растворов дает увеличивающиеся значения при увеличении количества добавки $A_{\text{фон}}, A_x, A_{x+\text{доб1}}, A_{x+\text{доб2}}$. В данном случае экспериментально удобно пользоваться графическим способом обработки результата эксперимента. Этот способ заключается в построении зависимости измеренной оптической плотности от концентрации или объема добавки в координатах $A = f(C_{\text{доб}})$ и экстраполяции полученной прямой до оси абсцисс (т. е. до значения $A_{\text{фон}}$) (рис. 9). Отрезок, отсекаемый прямой на оси абсцисс, будет соответствовать концентрации (или соответственно объему) определяемого компонента в исследуемом растворе.

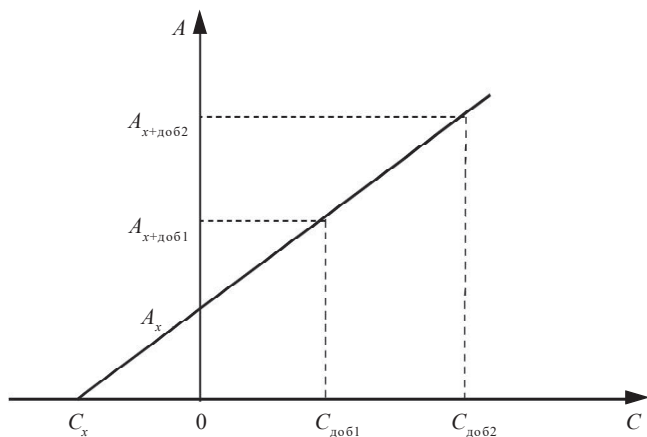


Рис. 9. Определение концентрации одного вещества методом добавок

Определение смеси поглощающих веществ. Как было показано выше, оптическая плотность раствора смеси поглощающих веществ при определенной длине волны равна сумме оптических плотностей отдельных компонентов. Поэтому для определения

смеси веществ, в зависимости от наличия или отсутствия перекрывания спектров поглощения, используют аналитическую систему n уравнений, решение которой дает концентрации отдельных компонентов:

$$A^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} C_1 l + \varepsilon_2^{\lambda_1} C_2 l + \varepsilon_n^{\lambda_1} C_n l, \quad (33)$$

$$A^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} C_1 l + \varepsilon_2^{\lambda_2} C_2 l + \varepsilon_n^{\lambda_2} C_n l, \quad (34)$$

$$A^{\lambda_n} = \varepsilon_1^{\lambda_n} C_1 l + \varepsilon_2^{\lambda_n} C_2 l + \varepsilon_n^{\lambda_n} C_n l \quad (35)$$

или (для двухкомпонентных систем) метод трех градуировочных графиков.

Аппаратура для фотометрического анализа

Прибор для измерения оптической плотности или светопропускания растворов состоит из ряда узлов, соединенных в определенной последовательности. Прибор должен выполнять две основные задачи: 1) разложить полихроматический свет по длинам волн и выделить нужный интервал длин волн; 2) оценить поглощение света веществом при выбранной длине волны.

Каждый прибор включает источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монокроматор или светофильтр), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала (шкалу или цифровой счетчик). Порядок расположения узлов может быть разным (например, монокроматор может стоять до кюветы или после нее).

Типичные источники излучения в спектрофотометрии – лампы накаливания с вольфрамовой нитью, дейтериевая (водородная) лампа или галогенная лампа. Эти источники излучают в широкой области спектра, поэтому излучение нужно монохроматизировать. Приборы, в которых для монохроматизации используют монокроматоры, называют *спектрофотометрами* (отсюда – спектрофотометрический метод анализа), а те, в которых необходимый интервал длин волн выделяют светофильтром, называют *фотоэлектрокolorиметрами* (ФЭК).

В абсорбционной спектроскопии измеряется не абсолютное значение оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора, оптическая плотность которого принята за ноль (раствор сравнения). Кювета, в которую помещают исследуемый раствор, называется рабочей, а кювета для раствора сравнения – кюветой сравнения. Обе кюветы должны быть по возможности идентичны. Основное требование к кюветам – прозрачность в области спектра, в которой ведется измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы изготавливаются из стекла. Для работы в ультрафиолетовой области стекло непригодно: кюветы делают из кварца. По форме кюветы бывают прямоугольными и цилиндрическими.

Для приема сигнала в видимой и УФ-областях обычно применяют фотоэлементы и фотоумножители. Чаще используют сурьмяно-цезиевые (в диапазоне 180–650 нм) и кислородно-цезиевые (в диапазоне 600–1100 нм) фотоэлементы. В современных приборах чаще применяют массивы фотодиодов или твердотельные полупроводниковые детекторы (ТТД).

В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы: однолучевые с прямой схемой измерения и двухлучевые с компенсационной схемой.

КОЛОРИМЕТР ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ КФК-2

Описание прибора. Принцип измерения коэффициента пропускания состоит в том, что на фотоприемник направляются поочередно различные световые потоки (полный и прошедший через исследуемую среду) и определяется отношение этих потоков.

Принципиальная однолучевая оптическая схема фотометра приведена на рис. 10.

Подготовка к работе.

1. Колориметр (рис. 11) включить в сеть за 15 мин до начала измерений. Во время прогрева кюветное отделение должно быть

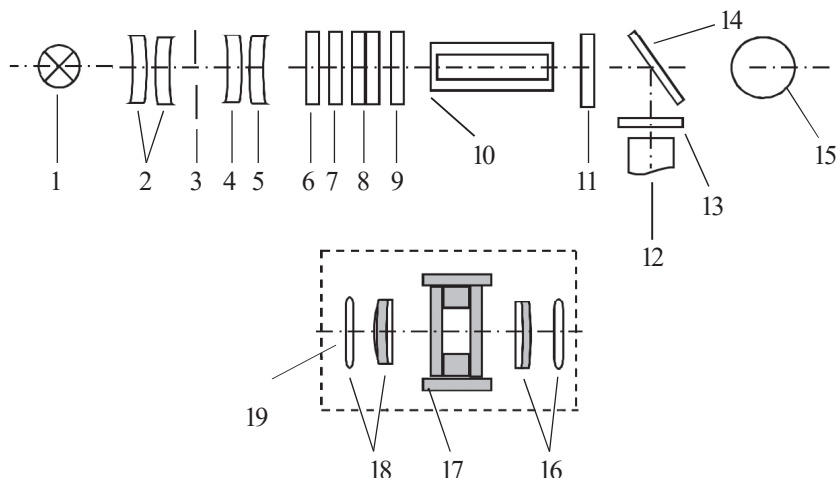


Рис. 10. Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-2:

1 – источник излучения; 2 – конденсор; 3 – диафрагма; 4, 5 – объектив; 6 – теплозащитный светофильтр; 7 – нейтральный светофильтр; 8 – цветной светофильтр; 9, 11 – защитные стекла; 10 – кювета; 12 – фотодиод; 13 – цветной светофильтр; 14 – пластина; 15 – фотоземлет для работы с кюветами малой емкости; 16 – линза; 17 – кювета малой емкости; 18 – линза; 19 – приставка для микроанализа

открыто (при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой пучок).

2. Ввести поворотом ручки 3 необходимый по роду измерения цветной светофильтр.

3. Установить минимальную чувствительность колориметра. Для этого ручку 5 «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» необходимо перевести в положение 1, ручку 6 «УСТАНОВКА 100 ГРУБО» – в крайнее левое положение.

4. Перед измерениями и при переключении фотоприемников проверить установку стрелки колориметра на «0» по шкале 1 коэффициентов пропускания T при открытом кюветном отделении. При смещении стрелки от нулевого положения ее подводят к нулю с помощью потенциометра «НУЛЬ», выведенного под шлиц.

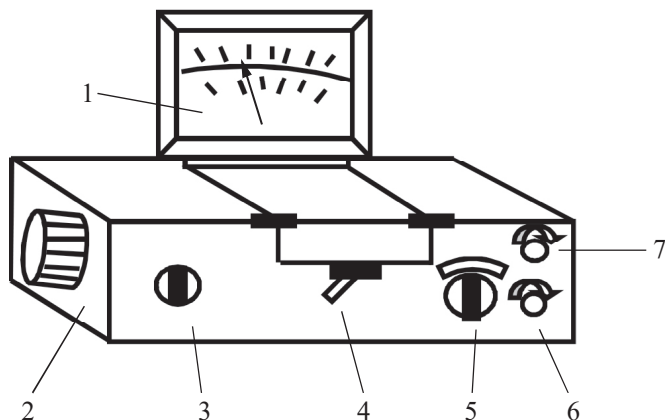


Рис. 11. Колориметр КФК-2:

1 – шкала; 2 – осветительный блок; 3 – ручка переключения светофильтров; 4 – ручка перемещения кюветы; 5 – ручка «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ»; 6 – «УСТАНОВКА 100 ГРУБО»; 7 – «УСТАНОВКА 100 ТОЧНО»

Порядок работы.

1. В световой пучок поместить кювету с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому проводятся измерения.

2. Закрыть крышку кюветного отделения.

3. Ручками 5 «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ», 6 «УСТАНОВКА 100 ГРУБО» и 7 «УСТАНОВКА 100 ТОЧНО» установить отсчет «100» по шкале колориметра.

4. Поворотом ручки кювету с растворителем или контрольным раствором заменить кюветой с исследуемым раствором.

5. Снять отсчет по шкале колориметра, соответствующей коэффициенту пропускания исследуемого раствора в процентах. Для регистрирующего прибора типа М 907-10 отсчет снимают по шкале коэффициентов пропускания Т в процентах или по шкале Д в единицах оптической плотности. Абсолютная погрешность измерения коэффициента пропускания не превышает 1 %.

6. Измерение провести 3–5 раз и окончательное значение измеренной величины определить как среднее арифметическое из полученных значений.

Определение концентрации вещества в растворе. При определении концентрации вещества в растворе соблюдать следующую последовательность:

- выбор светофильтра;
- выбор кюветы;
- построение градуировочной зависимости для данного вещества;
- измерение оптической плотности исследуемого раствора и определение концентрации вещества в растворе.

1) Выбор светофильтра. Наличие в колориметре узла светофильтров и набора кювет позволяет подобрать такое их сочетание, при котором погрешность в определении концентрации будет наименьшей.

Выбор светофильтра проводят следующим образом. Наливают раствор в кювету (выбор размера кювет – см. ниже) и определяют оптическую плотность для всех светофильтров. По полученным данным строят зависимость, откладывая по горизонтальной оси длины волн, соответствующие максимуму коэффициента пропускания светофильтров, указанные в описании колориметра, а по вертикальной оси – соответствующие значения оптической плотности раствора. Отмечают тот участок кривой, для которого выполняются следующие условия:

- оптическая плотность имеет максимальную величину;
- ход кривой примерно параллелен горизонтальной оси, т. е. оптическая плотность мало зависит от длины волн.

Светофильтр для работы выбирают так, чтобы длина волны, соответствующая максимуму коэффициента пропускания светофильтра, приходилась на отмеченный выше участок спектральной кривой испытуемого раствора.

Если эти условия выполняются для нескольких светофильтров, то выбирают тот из них, для которого чувствительность колориметра выше.

2) Выбор кюветы. Относительная ошибка определения концентрации раствора будет различной при работе на разных участках шкалы колориметра и достигает минимума при значении оптической плотности 0,4. Поэтому при работе на колориметре рекомен-

дуются путем соответствующего выбора кювет проводить измерения вблизи указанного значения оптической плотности.

Предварительный выбор кювет проводится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор интенсивно окрашен (темный), следует пользоваться кюветами с малой рабочей длиной. В случае слабо окрашенных растворов рекомендуется работать с кюветами с большой рабочей длиной.

В предварительно подобранную кювету наливают раствор и измеряют его оптическую плотность, вводя в ход лучей соответствующий для данного раствора светофильтр.

Второе условие для некоторых растворов может не понадобиться, тогда при выборе светофильтра ограничиваются выполнением первого условия.

При измерении ряда растворов кювету заполняют раствором средней концентрации. Если полученное значение оптической плотности составляет примерно 0,3–0,5, выбирают данную кювету для работы с этим раствором. В случае когда данное условие не выполняется, следует испробовать другую кювету. Если величина измеренной оптической плотности больше 0,5–0,6, берут кювету меньшей рабочей длины, если величина оптической плотности меньше 0,3–0,2, следует выбрать кювету с большей рабочей длиной.

3) Построение градуировочного графика для данного вещества. Построение градуировочного графика проводят следующим образом. Готовят ряд растворов данного вещества с известными концентрациями, охватывающими область возможных изменений концентраций этого вещества в исследуемом растворе. Измеряют оптические плотности всех растворов и строят градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной – соответствующие им значения оптической плотности.

4) Определение концентрации вещества в растворе. По градуировочному графику в дальнейшем определяют неизвестную концентрацию вещества в исследуемых растворах. Для этого раствор наливают в ту же кювету, для которой построена градуировочная

зависимость, и, выбрав тот же светофильтр, определяют оптическую плотность раствора. Затем по градуировочному графику находят концентрацию, соответствующую измеренному значению оптической плотности.

П р и м е ч а н и е. Часто в работе бывает удобнее пользоваться градуировочными таблицами, которые составляются по данным градуировочной зависимости. Градуировочный график следует время от времени проверять.

СПЕКТРОФОТОМЕТР UNICO 2100

Описание прибора. Спектрофотометр состоит из следующих основных частей:

- галогенной лампы как источника света;
- монохроматора (дифракционной решетки для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн);
- кюветного отделения, служащего для размещения проб и калибровочных растворов;
- детектора для регистрации света и преобразования его в электрический сигнал;
- электронной схемы;
- цифрового дисплея для индикации показаний оптической плотности и пропускания.

Однолучевая схема прибора представлена на рис. 12.

В спектрофотометре свет от лампы фокусируется на входной щели монохроматора, где зеркало направляет пучок света на решетку. Решетка с помощью коллиматора создает в плоскости выходной щели монохроматора изображение входной щели, растянутое в спектр. Выходная щель выделяет из спектра монохроматический пучок света, который через один из фильтров, устраняющих рассеянный свет после дифракционной решетки, направляется в отделение для проб. На выходе из отделения для проб пучок попадает на кремневый фотодиод и преобразуется в электрический сигнал.

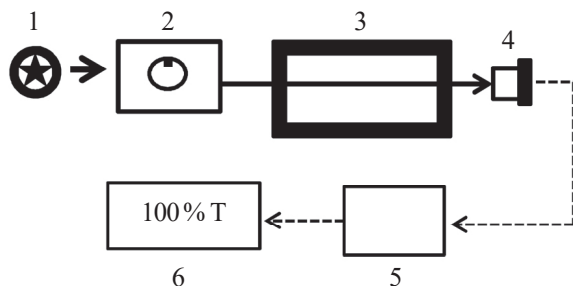


Рис. 12. Однолучевая схема прибора Unicó 2100:

1 – лампа; 2 – монохроматор; 3 – кюветное отделение; 4 – фотодиод; 5 – приемное устройство; 6 – цифровой дисплей

Действие спектрофотометра основано на сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через кювету с растворителем или «холостую пробу», и светового потока Φ , прошедшего через кювету с исследуемой средой.

Световые потоки Φ_0 и Φ преобразуются фотоприемником в электрические сигналы U_0 и U . Также измеряется U_T – сигнал от неосвещенного приемника. По величинам этих сигналов микропроцессором спектрофотометра рассчитывается и отображается на дисплее результат измерения в единицах коэффициента пропускания, оптической плотности или концентрации в зависимости от выбранного режима измерения.

Кнопки панели управления спектрофотометра. На рис. 13 изображена панель управления спектрофотометра UNICO 2100:

[курсорные клавиши] – переход по пунктам меню, выбор пункта или значения;

[Ввод] – подтверждение выбранного значения, переход к следующему режиму, измерение;

[Выход] – выход из текущего режима, отмена операции;

[РЕЖИМ] – начало/окончание измерений;

[СОХРАНИТЬ] – сохранение калибровок, установок;

[0A/100%T] – обнуление по раствору сравнения;

[ЗАГРУЗИТЬ] – загрузка калибровки, сделанной и сохраненной ранее;

[УСТ λ] – установка длины волны;

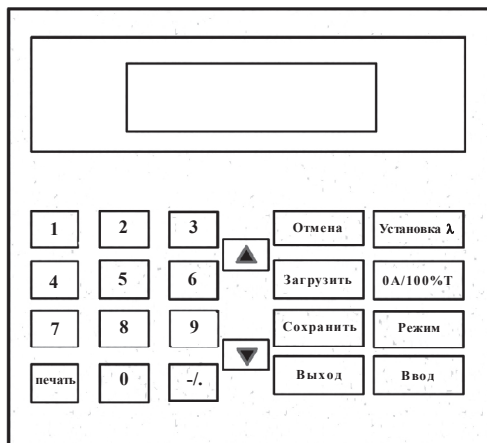


Рис. 13. Панель управления спектрофотометра UNICO 2100

[ОТМЕНА] – отмена введенного значения, удаление результатов измерения;

[цифровая клавиатура] – для ввода цифровых значений (длин волн, концентраций и т. п.);

[печать] – вывод данных на внешнее печатающее устройство.

Порядок работы. Включите спектрофотометр с помощью сетевого выключателя, расположенного на задней панели прибора. На дисплее начинает отображаться ход процедуры самотестирования (рис. 14).

После окончания прогрева на дисплее появится предложение калибровки системы (рис. 15).

По умолчанию прибор не требует калибровки. Нажмите [Ввод]. Прибор перейдет в режим главного меню (рис. 16). В главном меню отображается перечень режимов работы прибора.

Режимы работы прибора

Основной режим – измерение процента пропускания **T%**, оптической плотности **Abs** или энергии **E** при данной длине волны.

Количественный режим – определение концентраций растворов по предварительно созданной калибровке. Калибровка может

Загрузка	13.40
Загрузка... Проверка часов Проверка фильтров....	V
Юнико-сис	
Загрузка	13.41
Загрузка... Проверка фильтров.... Прогрев 15 мин?	V
Юнико-сис	

Рис. 14. Самотестирование прибора UNICO 2100

Загрузка	14.00
Загрузка...	
Прогрев 15 мин	V
Калибровка системы	
Выбери: НЕТ	

Рис. 15. Калибровка системы прибора UNICO 2100

1	Основной режим
2	Количественный
3	Установки
4	Связь с ПК***

Рис. 16. Главное меню прибора UNICO 2100

создаваться по стандартным растворам либо вводом известного уравнения (коэффициента). Предусмотрен ввод различных размерностей концентраций.

Установки – режим вспомогательных настроек прибора. В этом режиме производятся установка часов, измерение и компенсация темнового тока, разметка и коррекция шкалы длин волн, выбор языка меню дисплея, возврат к заводским установкам. Приведены данные о версии программного обеспечения микропроцессора прибора.

Для выбора режима работы:

- выделите его на дисплее с помощью [курсорных клавиш], нажмите [Ввод] либо
- нажмите [цифровую клавишу], соответствующую номеру режима в главном меню.

О б щ и е п р а в и л а п р о в е д е н и я и з м е р е н и й

1. Установите кюветы с раствором сравнения и рабочими растворами в кюветодержатель.

2. Установите необходимую длину волны.

3. Выберите режим измерения:

- основной, если необходимо измерить процент пропускания $T\%$ или оптическую плотность A ;
- количественный, если необходимо измерить концентрацию раствора.

4. Проведите измерения в соответствии с вашей методикой.

При смене кюветы с рабочим раствором (открытии крышки кюветного отделения) необходимо проводить обнуление прибора по раствору сравнения.

Измерение оптической плотности и процента пропускания (Основной режим). Для перехода в Основной режим в главном меню выделите на дисплее строку Основной режим с помощью [курсорных клавиш], нажмите [Ввод] (или кнопку 1). Прибор производит обнуление (рис. 17), и на дисплее отобразится рабочее окно Основного режима (рис. 18).

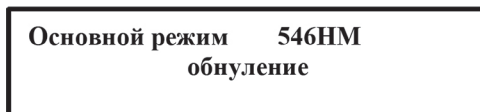


Рис. 17. Переход в рабочее окно Основного режима прибора UNICO 2100

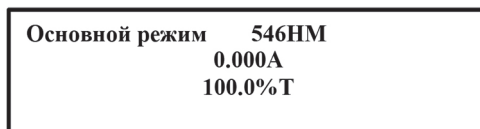


Рис. 18. Окно Основного режима прибора UNICO 2100

В правом верхнем углу дисплея отображается текущее значение длины волны.

Изменение значения длины волны. Нажмите кнопку [УСТ λ]. В нижней части дисплея появится строка

[ВВЕДИТЕ λ]: 546_

Введите с цифровой клавиатуры прибора нужное значение длины волны. При неверном наборе нажмите [ОТМЕНА]. Подтвердите введенное значение нажатием [Ввод].

Прибор автоматически установит новое значение длины волны и произведет обнуление (рис. 19). *При обнулении в световом потоке должна находиться кювета с раствором сравнения.* Также для обнуления можно нажать кнопку [0A/100%T]. На дисплее отобразятся значения **0.000 А**, **100.0 Т%**.

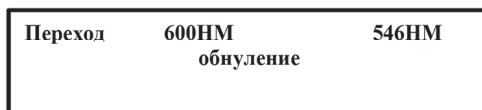


Рис. 19. Переход к установленной длине волны прибора UNICO 2100

Для измерения оптической плотности и процента пропускания поместите кювету с исследуемым раствором на пути светового луча. Запишите показание (рис. 20).

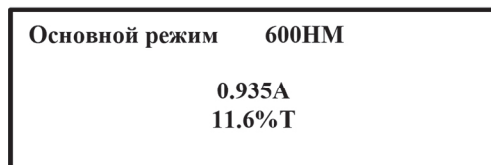


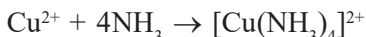
Рис. 20. Однократное измерение оптической плотности и процента пропускания раствора на приборе UNICO 2100

Лабораторная работа 1

Спектрофотометрическое определение меди(II) в растворе

Цель работы – ознакомление с прибором UNICO 2100 и нахождение концентрации вещества в растворе методом градуировочного графика.

Сущность работы. Раствор соли меди(II) имеет собственную окраску, однако она недостаточно интенсивна для спектрофотометрического определения. Для перевода вещества в более интенсивно поглощающее соединение проводят фотометрическую реакцию. Определяя содержание меди, на раствор действуют избытком аммиака, в результате чего получается комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ интенсивно-синего цвета ($\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ нм}$, $\varepsilon = 120$):



Оборудование, посуда и реактивы.

1. Спектрофотометр UNICO 2100.
2. Сульфат меди(II), рабочий раствор с содержанием меди 1,5 мг/мл.
3. Аммиак, раствор 1 : 1.
4. Мерные колбы вместимостью 50,0 мл.
5. Градуированная пипетка вместимостью 5,0 мл.
6. Мерный цилиндр вместимостью 25 мл.

Ход работы

1. Приготовление стандартных растворов сульфата меди(II) для построения градуировочного графика. В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл рабочего раствора сульфата меди. Растворы в каждой колбе нейтрализуют аммиаком до слабой мутности и добавляют еще 15 мл раствора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 50,0 мл помещают 15 мл аммиака (1 : 1), доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Все работы с аммиаком проводят в вытяжном шкафу!!!

Оптическую плотность растворов измеряют не ранее чем через 10 мин.

2. Построение спектра поглощения. Для построения спектра поглощения используют раствор, в котором содержится 3,0 мл рабочего раствора сульфата меди. Измеряют его оптическую плотность относительно раствора сравнения в диапазоне длин волн 350–750 нм через каждые 50 нм и строят спектр поглощения в координатах «оптическая плотность – длина волны, нм». По построенному графику выбирают длину волны, при которой наблюдается максимальное светопоглощение раствора. Это значение используют для дальнейшей работы.

3. Измерение оптической плотности стандартных растворов и построение градуировочного графика. Измерение оптической плотности стандартных растворов, приготовленных в соответствии с п. 1, относительно раствора сравнения начинают с раствора с наименьшим содержанием меди(II). С выбранным светофильтром измеряют оптическую плотность растворов, приготовленных в соответствии с п. 1, начиная с наиболее разбавленного. Измерения проводят в стеклянных кюветах с толщиной поглощающего слоя 2,0 см относительно раствора сравнения. По результатам измерений строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – содержание меди, моль/л» (рис. 21).

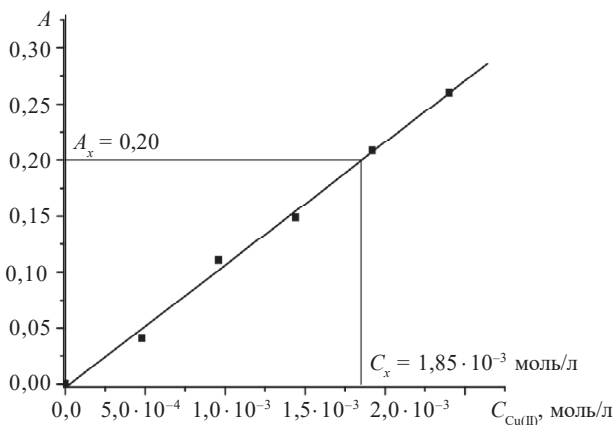


Рис. 21. Градуировочный график для спектрофотометрического определения меди(II)

4. Определение содержания меди. В мерной колбе вместимостью 50,0 мл получают раствор задачи, к которому добавляют те же реактивы, что и при приготовлении стандартных растворов для построения градуировочного графика (п. 1), и фотометрируют при тех же условиях. По градуировочному графику находят концентрацию меди(II) в растворе (рис. 21).

Лабораторная работа 2

Фотометрическое определение железа(III) с сульфосалициловой кислотой методом добавок

Цель работы – освоить правила и приемы работы на фотоколориметре КФК-2 и порядок определения концентрации вещества в растворе методом добавок.

Сущность работы. В основе метода лежит реакция комплексобразования между ионами железа и 5-моносальфосалициловой кислотой с образованием $\text{Fe}(\text{SSal})_n$, где $n = 1, 2$ или 3 . Состав комплексов зависит от pH раствора. При $\text{pH} = 1,8\text{--}2,5$ с ионами Fe^{3+} образуется комплексный катион $[\text{Fe}(\text{SSal})]^+$, окрашенный в красно-фиолетовый цвет, максимум светопоглощения приходится на 510 нм. При $\text{pH} = 4,0\text{--}8,0$ доминирует комплексный анион $[\text{Fe}(\text{SSal})_2]^-$, в интервале $\text{pH} = 8,0\text{--}11,5$ преобладает трисульфосалицилат железа $[\text{Fe}(\text{SSal})_3]^{3-}$ желтого цвета, максимум светопоглощения лежит в области 400–430 нм. При $\text{pH} > 12$ сульфосалицилаты железа разлагаются с образованием осадка основных солей и гидроксидов. Сульфосалицилатный метод можно применять для определения железа в присутствии многих анионов, таких как фосфаты, хлориды, фториды, которые мешают определению железа роданидным методом. Катионы, образующие комплексные соединения с сульфосалициловой кислотой (Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}), затрудняют определение железа. Присутствие в растворе окислителей и восстановителей нежелательно. Предел обнаружения железа 0,1 мг/л. В настоящей работе определение железа проводится методом добавок расчетным и графическим способом.

Оборудование, посуда и реактивы.

1. Сульфосалициловая кислота 10 %-й раствор.
2. Аммиак 12,5 %-й раствор.
3. Стандартный раствор соли железа(III): навеску 0,864 г железо-аммонийных квасцов растворяют в воде, предварительно подкисленной 5 мл концентрированной серной кислоты, и доводят объем раствора до 1 л. Концентрация полученного раствора 0,1 мг/мл.

Рабочий стандартный раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 4 раза.

4. Фотоколориметр КФК-2.
5. Мерные колбы вместимостью 50,0 мл.
6. Градуированная пипетка вместимостью 5,0 мл.

Ход работы. Пипеткой отбирают по 3,0 мл стандартного рабочего раствора железа (0,025 мг/мл) и помещают в три мерные колбы вместимостью 50 мл. Во вторую колбу приливают 2,5 мл стандартного рабочего раствора, а в третью – 5,0 мл стандартного раствора. Затем в каждую из трех колб приливают по 5,0 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 5,0 мл раствора аммиака. Объем раствора доводят водой до метки и перемешивают. В четвертую колбу вводят те же количества растворов сульфосалициловой кислоты и аммиака и разбавляют водой до метки (это раствор сравнения). Измеряют светопоглощение первых трех растворов относительно четвертого раствора. Определяют концентрацию железа расчетным (уравнение (31), (32)) и графическим способом (см. рис. 9). График можно построить в координатах «оптическая плотность – объем добавленного стандартного раствора железа», т. е. по точкам 0, 2,5 и 5,0 мл. Убеждаются в правильности методики определения (т. е. определенное экспериментально содержание железа должно соответствовать введенному количеству) и соблюдении линейности в исследуемом диапазоне концентраций.

В трех мерных колбах вместимостью 50,0 мл получают раствор задачи и проводят процедуры по изложенной выше методике. Определяют концентрацию железа в растворе задачи расчетным (уравнение (31), (32)) и графическим способом (см. рис. 9).

Лабораторная работа 3

Спектрофотометрическое определение марганца и хрома при совместном присутствии

Цель работы – показать возможность применения фотоколориметров и спектрофотометров для анализа двухкомпонентных смесей на примере определения перманганата калия и дихромата калия при совместном присутствии в растворе.

Сущность работы. Содержание перманганата калия и дихромата калия определяется по их собственному поглощению в кислом растворе. Спектры поглощения растворов каждого из этих веществ представлены на рис. 22: (KMnO_4 (1) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2), $l = 2$ см, $C_1 = C_2 = 4$ мг/50 мл).

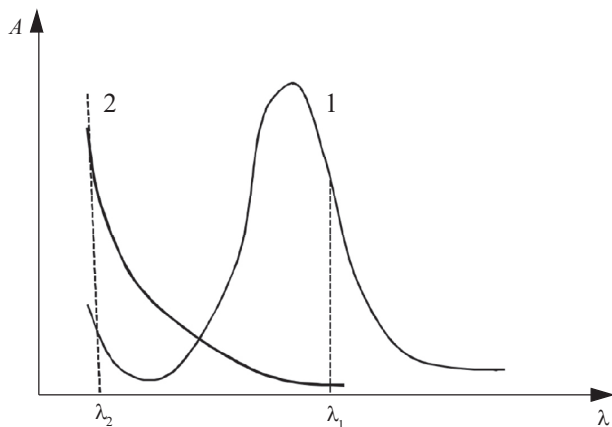


Рис. 22. Спектры поглощения KMnO_4 (1) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2)

Максимум светопоглощения раствора перманганата калия находится при $\lambda = 525$ нм, а раствора дихромата калия – при $\lambda = 380$ нм. Однако только при $\lambda = 570$ нм поглощение дихромата калия становится практически равным нулю. Поэтому, хотя при этой длине волны и происходит некоторая потеря чувствительности для определения перманганата калия, все-таки KMnO_4 в присутствии $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ лучше всего определять при данном значении длины волны.

Дихромат калия лучше определять при $\lambda = 380$ нм, так как при других длинах волн $K_2Cr_2O_7$ поглощает очень мало и сильнее влияет на поглощение перманганата калия. Поскольку эти вещества химически друг с другом не взаимодействуют, то при их определении используют приемы, основанные на применении закона аддитивности оптических плотностей к этой системе. Возможны два варианта решения данной практической задачи:

1. Расчетный метод. Экспериментально измеряются оптические плотности смеси двух веществ при λ_1 и λ_2 . Для нахождения искомых концентраций компонентов используют уравнения (11) и (12). Однако для расчета необходимо знание молярных коэффициентов поглощения исследуемых веществ, определение которых представляет собой отдельную экспериментальную задачу.

2. Метод трех градуировочных графиков. Данный вариант не требует предварительного определения молярных коэффициентов поглощения. В этом случае поступают следующим образом: по серии стандартных растворов перманганата калия строят при λ_1 градуировочный график 1 (рис. 23). Для этих же растворов при λ_2 строят другой градуировочный график 2. По серии стандартных растворов дихромата калия при λ_2 нм получают градуировочный график 3.

При анализе смесей $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ измеряют оптическую плотность испытуемого раствора при λ_1 и λ_2 ($A_{\text{общ}}^{\lambda_1}$ и $A_{\text{общ}}^{\lambda_2}$). По величине $A_{\text{общ}}^{\lambda_1}$ и графику 1 находят концентрацию перманганата калия $KMnO_4$ в растворе. По графику 2, зная содержание $KMnO_4$ в исследуемом растворе, находят оптическую плотность $A_{Mn}^{\lambda_2}$, обусловленную поглощением $KMnO_4$ при λ_2 . Затем по разности $A_{\text{общ}}^{\lambda_2}$ и $A_{Mn}^{\lambda_2}$ находят оптическую плотность, соответствующую поглощению дихромата калия $A_{Cr}^{\lambda_2}$, и по градуировочному графику 3 – содержание дихромата калия в анализируемом растворе.

Пример расчета. Пусть для раствора при λ_1 оптическая плотность оказалась равной $A_{\text{общ}}^{\lambda_1} = 0,71$. По графику 1 находим содержание $KMnO_4 - 2,85$ мг. Согласно графику 2 найденному содержанию перманганата калия при $\lambda = 380$ нм соответствует оптичес-

кая плотность $A_{\text{Mn}}^{\lambda_2} = 0,16$. Измерением оптической плотности раствора при 380 нм найдено значение $A_{\text{общ}}^{\lambda_2} = 0,77$. Тогда $A_{\text{Cr}}^{\lambda_2} = A_{\text{общ}}^{\lambda_2} - A_{\text{Mn}}^{\lambda_2} = 0,77 - 0,16 = 0,61$. По графику 3 находим содержание дихромата калия – 3,0 мг. Таким образом, в 50 мл анализируемого раствора содержится 2,85 мг KMnO_4 и 3,00 мг $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

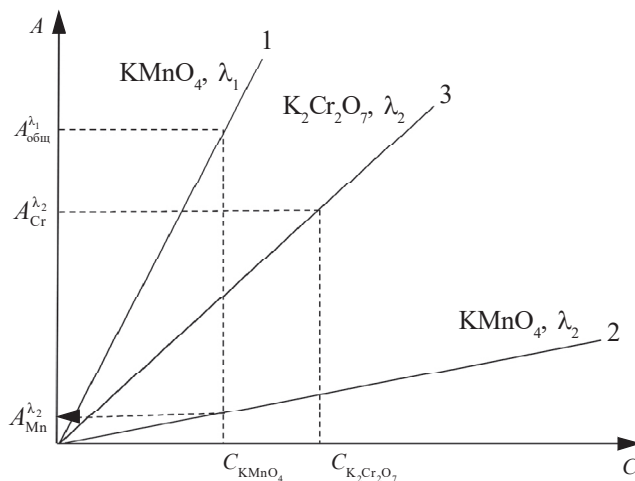


Рис. 23. Градуировочные графики:

1 – определение KMnO_4 при λ_1 ; 2 – значения оптических плотностей для тех же концентраций KMnO_4 при λ_2 ; 3 – градуировочный график для $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при λ_2

Оборудование, посуда и реактивы.

1. Стандартный раствор KMnO_4 0,0125 н.
2. Стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,025 н.
3. Азотная кислота разбавленная (1:3).
4. Мерные колбы вместимостью 50,0 мл.
5. Мерные пипетки вместимостью 5 мл.
6. Фотоколориметр КФК-2.

Ход работы.

1. Выбор длин волн для измерений. В две мерные колбы вместимостью 50 мл помещают по 1,0 мл раствора KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответственно. В обе колбы добавляют по 10 мл азотной кислоты

и дистиллированной водой доводят раствор до метки. Измеряют оптическую плотность обоих растворов относительно воды при разных длинах волн в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см.

По результатам измерений строят спектры поглощения в координатах $A = f(\lambda)$.

По спектрам находят значения λ_1 и λ_2 , соответствующие максимальной оптической плотности для KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В области λ_1 оптическая плотность раствора дихромата калия должна быть близка к нулю.

2. Построение градуировочных графиков. При λ_1 и λ_2 строят градуировочные графики для KMnO_4 (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл раствора KMnO_4 в 50 мл). При λ_2 строят градуировочный график для $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 50 мл). Во все колбы добавляют по 10 мл азотной кислоты и доводят до метки водой.

К о н т р о л ь н а я з а д а ч а . В мерной колбе вместимостью 50 мл получают смесь растворов $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавляют 10 мл раствора азотной кислоты и доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность растворов при λ_1 и λ_2 . Концентрацию KMnO_4 находят по градуировочному графику при λ_1 . По найденной концентрации перманганата калия находят значение оптической плотности этого раствора при λ_2 . Из суммарной оптической плотности, измеренной для испытуемого раствора при λ_2 , для нахождения оптической плотности, соответствующей поглощению дихромата калия, вычитают оптическую плотность перманганата, найденную по графику 2 (при λ_2). По градуировочному графику, построенному при λ_2 по растворам дихромата калия, находят его содержание в анализируемом растворе.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем разница между фотоколориметрией и спектрофотометрией?
2. Что служит аналитическим сигналом в фотометрических методах?
3. Назовите единицы измерения длины волны.
4. Какие значения оптической плотности являются оптимальными для проведения анализа и почему?
5. Дайте определение следующим понятиям: пропускание, коэффициент пропускания, оптическая плотность, молярный коэффициент светопоглощения.
6. Дайте формулировку следующих законов: закон Бера, закон Бугера – Ламберта и закон Бугера – Ламберта – Бера. Какой из этих законов лежит в основе фотометрических методов анализа?
7. Чему равна оптическая плотность раствора при соблюдении основного закона светопоглощения?
8. Что такое спектр поглощения вещества?
9. Назовите причины отклонения от основного закона светопоглощения.
10. Почему у приборов для фотометрии шкала значений оптической плотности неравномерна, а шкала светопропускания равномерна?
11. Почему воду не всегда используют в качестве раствора сравнения в фотометрии?
12. Чем отличаются одно- и двухлучевые схемы приборов для фотометрического анализа?
13. Каким образом осуществляется выбор интервала концентраций стандартных растворов при построении калибровочной зависимости?
14. В каких случаях использование калибровочной зависимости для определения концентрации исследуемого раствора недопустимо?
15. Какие преимущества имеет метод градуировочного графика по сравнению с другими фотометрическими методами анализа?
16. На чем основано определение концентрации с помощью метода добавок? Назовите преимущества и недостатки этого метода.
17. Как выбрать оптимальные условия фотометрического определения?
18. Как влияет pH растворов на правильность фотометрического определения?
19. Какие фотометрические методы определения концентрации двух веществ в растворе вы знаете?

2. АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Атомно-эмиссионная спектроскопия – это метод исследования элементного состава вещества по спектру испускания его атомов.

При высокой температуре в источнике возбуждения (пламя, электрическая дуга, плазма) происходит плавление и испарение вещества, а попавшие в газовую фазу молекулы диссоциируют на атомы, которые при столкновениях с электронами переходят в возбужденное состояние. В возбужденном состоянии атомы могут находиться недолго, и по истечении времени (порядка 10^{-7} – 10^{-9} с) они самопроизвольно возвращаются в основное или возбужденное состояние с меньшей энергией. При возбуждении атома электрон может принимать энергию только определенными порциями, равными разности двух уровней.

При переходах электрона между дискретными уровнями, сопровождающихся выделением фотонов, получается линейчатый спектр. Число спектральных линий в линейчатом спектре определяется числом возможных электронных переходов в атоме. Длина волны каждой линии определяется разностью энергий двух уровней, между которыми совершается переход. Структура спектра элемента определяется возможными значениями внутренней энергии его атомов. Число энергетических состояний оптических электронов и их энергия, а следовательно и структура спектра, полностью зависят от строения атома – от заряда ядра, строения внутренних электронных оболочек, числа и состояния оптических электронов.

Атомы одного элемента имеют одинаковое строение и поэтому одинаковый набор возможных состояний оптических электронов. Атомы разных элементов имеют различное строение, поэтому их уровни и спектры отличаются друг от друга. Оптимальная температура плазмы, при которой достигается максимальная интенсивность спектральной линии, зависит от энергии возбуждения данной линии и от потенциала ионизации данного сорта атомов. Кроме того, степень ионизации атомов, а значит и интенсивность

спектральной линии I , зависит от химического состава плазмы и концентрации в ней других элементов.

Качественный атомно-эмиссионный спектральный анализ заключается в идентификации спектральных линий в спектре пробы с помощью таблиц спектральных линий элементов или специальных атласов. Так как атомный линейчатый спектр каждого элемента является характеристичным по своей природе, то принадлежность той или иной линии спектра пробы тому или иному элементу однозначна, если исключено наложение спектральной линии другого элемента с близкой длиной волны.

Идентификация элементов проводится по последним спектральным линиям. Последней называется спектральная линия, которая при уменьшении количества (концентрации) элемента исчезает в спектре последней при данном способе возбуждения спектра. Если отсутствие последней линии определяемого элемента в спектре гарантирует отсутствие других линий этого элемента, то наличие линии с длиной волны, характерной для последней линии какого-либо элемента, еще не означает, что линия действительно принадлежит именно этому элементу. Основной причиной ошибок является наложение спектральных линий, связанное с недостаточной дисперсией спектральных приборов. Вероятность наложения уменьшается при достаточной точности измерения длины волны.

Количественный спектральный анализ. Основан на том, что интенсивность спектральных линий элементов зависит от концентрации в пробе этих элементов. Связь между данными величинами можно представить эмпирически найденным выражением (*уравнение Ломакина – Шайбе*)

$$I = aC^b, \quad (36)$$

где a – постоянная величина, зависящая от условий возбуждения и условий испарения вещества электродов; b – коэффициент, учитывающий реабсорбцию спектральных линий и зависящий от концентрации элемента в образце. При малых концентрациях элементов и слабых спектральных линиях, для которых самопоглощение не наблюдается, коэффициент $b = 1$, при увеличении концентрации эта величина уменьшается и становится менее 1.

Логарифмируя уравнение (36), получаем линейную зависимость

$$\lg I = \lg a + b \lg C. \quad (37)$$

Интенсивность спектральных линий зависит не только от содержания элемента в пробе, но и от условий возбуждения и парообразования. Поэтому количественные определения проводят с использованием относительных, а не абсолютных интенсивностей линий. Под относительной интенсивностью линий понимают отношение ее интенсивности к интенсивности другой спектральной линии, называемой линией сравнения. Линию сравнения выбирают так, чтобы она принадлежала спектру элемента, содержание которого в пробах не изменяется. Часто в качестве элемента сравнения выбирают основной элемент пробы или какой-либо дополнительный элемент, специально вводимый в одних и тех же количествах в каждую анализируемую пробу (внутренний стандарт) и эталоны.

Отношение интенсивностей аналитической линии и линии сравнения I_a/I_c остается устойчивым при изменении условий возбуждения, влияющих на изменение интенсивности всего спектра. Обе сравниваемые линии должны быть одинакового происхождения (дуговые или искровые) с близкими значениями потенциалов возбуждения и длин волн. Такие линии называют *гомологическими парами*. Для каждого определяемого в образце элемента выбирают свою гомологическую пару спектральных линий.

В зависимости от способа регистрации методы количественного анализа разделяются на *визуальные, фотографические и фотоэлектрические*. Визуальная регистрация применяется в основном для полуколичественных методов.

Полуколичественные методы спектрального анализа. Данные методы позволяют определять элементы с точностью до 10–20 %. Они применяются на практике в тех случаях, когда экспрессность важнее точности результатов: при сортировке металлов и сплавов на металлургических и машиностроительных заводах, при поиске и разведке полезных ископаемых и т. д. Обычная погрешность полуколичественных методов составляет десятки процентов. Оценки интенсивности спектральных линий в полуко-

личественном анализе проводят визуально, наблюдая спектр непосредственно в окуляре стилоскопа или на фотопластинке.

Наиболее распространенным методом полуколичественного анализа является *метод гомологических пар* или *однородных дублетов*. Для проведения анализа этим методом предварительно подбирают пару линий (гомологическую пару или однородный дублет) и устанавливают, при какой концентрации определяемого элемента их интенсивности одинаковы. Очень часто анализ проводится при помощи стилоскопа с дуговым возбуждением. Определение массовой доли примеси производится путем *визуального сравнения интенсивности* линии примеси и близлежащих линий основы сплава или материала электрода. Например, определение железа в сплавах на алюминиевой основе ведут с медным постоянным электродом. При этом сравнивают интенсивности следующих линий (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Определение железа стилоскопическим методом

№ п/п	λ , нм	Оценка I	Fe, %
1	Fe, 438,36	$I(1) < I(4)$	0,1
2	Fe, 440,48	$I(1) = I(4)$	0,3
3	Cu, 437,82	$I(1) = I(3)$	0,8
4	Cu, 441,56	$I(2) = I(4)$	1,5

Если, например, интенсивность линии железа 1 и линии меди 4 равны, содержание железа составляет примерно 0,3 %. Так же поступают при определении других компонентов сплавов. Аналитические пары линий, связывающие относительные интенсивности спектральных линий и концентрацию элементов, составляются заранее и обычно прилагаются к стилоскопу.

Аппаратура для визуального спектрального анализа

СТИЛОСКОП СЛ-13

Стилоскоп СЛ-13 предназначен для эмиссионного визуального качественного и полуколичественного спектрального анализа сталей, цветных металлов и сплавов в видимой области спектра. Диапазон шкалы длин волн стилоскопа 383–700 нм. Генератор стилоскопа обеспечивает работу в режиме дуги переменного тока и в режиме низковольтной искры. Один из электродов, между которыми осуществляется разряд, является исследуемым образцом.

Оптическая схема стилоскопа приведена на рис. 24.

Излучение от дугового или искрового разряда 1 с помощью трехлинзовой системы 3 и зеркал 6, 7 проектируется на дифракционную решетку. Линза 3 осветительной системы сменная. При замене на линзу 4 источник проектируется вблизи щели, давая ее интенсивное освещение, обеспечивающее оптимальные условия анализа трудновозбудимых элементов.

Дифракционная решетка выполняет роль фокусирующего и диспергирующего элемента. Сканирование спектра осуществляется вращением дифракционной решетки вокруг оси. Разложенное решеткой в спектр излучение зеркалами 9, 10 направляется в плоскость фотометрического клина 11, расположенного в фокальной плоскости окуляра 12.

Конструктивно стилоскоп СЛ-13 состоит из оптического блока со штативом, закрытым крышкой. Поворот диспергирующей призмы и перемещение спектра в поле зрения окуляра производится барабаном. На барабане нанесена равномерная шкала длин волн с ценой деления 5 нм. При сканировании спектра его фокусировка сохраняется. Подстройка резкости изображения осуществляется поворотом кольца окуляра.

Штатив имеет столик для установки образцов любой формы. Сверху столик закрывается крышкой. Под столиком расположен кронштейн с держателем, на котором устанавливается дисковый противозлектрод. Держатель может перемещаться в различных направлениях с помощью соответствующих рукояток.

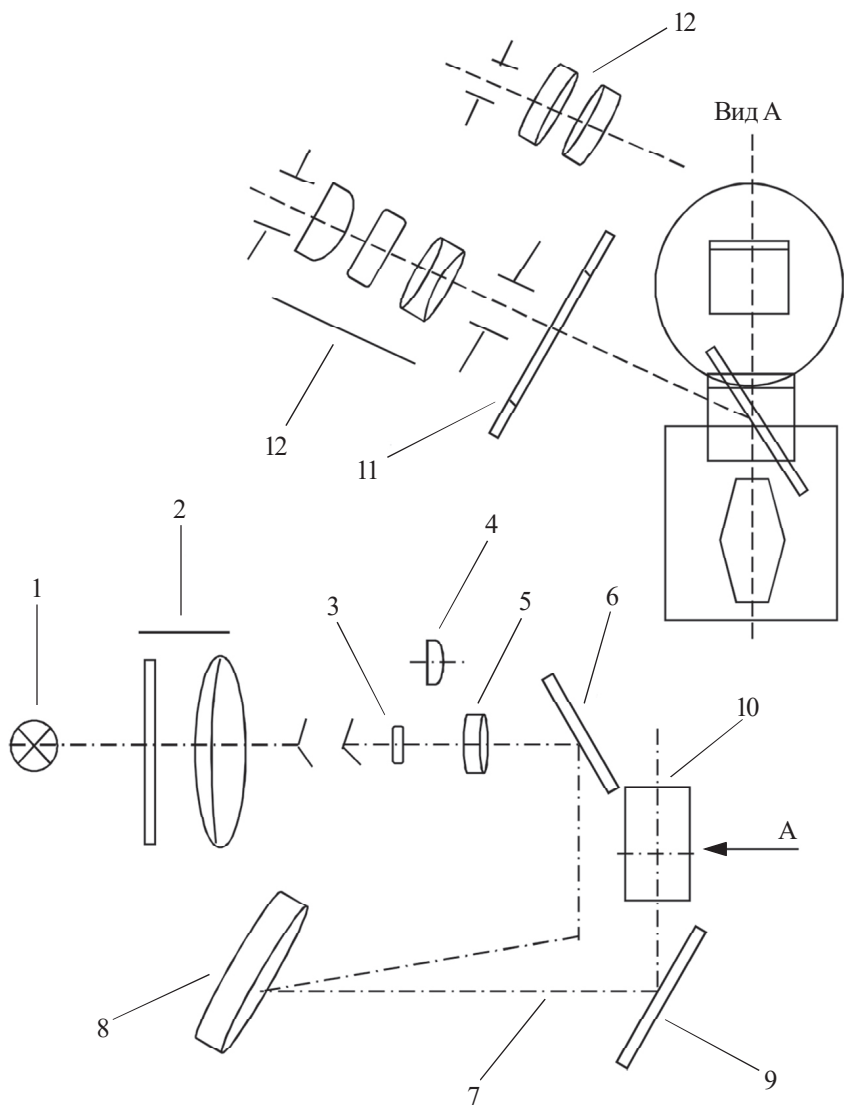


Рис. 24. Оптическая схема стилоскопа СЛ-13:

1 – источник возбуждения; 2–5 – линзы; 6, 7, 9, 10 – зеркала; 8 – дифракционная решетка; 11 – фотометрический клин; 12 – фокальная плоскость

В этой части прибора помещается вспомогательный разрядник. Вращением маховика, расположенного с левой стороны штатива, можно плавно менять величину вспомогательного промежутка, добиваясь стабильного горения разряда.

Расстояние между образцом и электродом устанавливается с помощью сменных шаблонов. При этом шаблоном перекрывают прорезь столика, а электрод поднимают до упора с шаблоном, после чего последний убирают.

Включение генератора осуществляется нажатием кнопки «пуск». Переключение режимов работы генератора производят только при выключенном кнопкой «стоп» электропитании. Сила тока регулируется с помощью рукояток, расположенных на корпусе генератора, и контролируется по амперметру.

Лабораторная работа 4

Полуколичественный спектральный анализ

Цель работы – ознакомление с аппаратурой для визуального эмиссионного спектрального анализа и полуколичественное определение легирующих добавок в сплавах.

Сущность работы. Для выполнения экспрессного качественного и полуколичественного анализа сплавов черных и цветных металлов применяют визуальный спектральный метод с использованием стилоскопов. Для проведения анализа между анализируемым образцом и дисковым медным или железным электродом зажигают дугу или искру. Полученное излучение разлагается в спектр призмой или дифракционной решеткой и направляется в окуляр стилоскопа. Обнаружение компонентов анализируемого образца и оценку их содержания проводят по наличию и интенсивности аналитических линий в сравнении с линией стандарта или основы сплава.

Необходимые приборы и материалы:

- стилоскоп СЛ-13;
- дисковые медные и железные электроды;
- стандартные образцы алюминиевых сплавов.

Ход работы. Проверка правильности шкалы длин волн стилоскопа:

1. Проверяют заземление стилоскопа.
2. Дисковые медные электроды очищают от окисной пленки и устанавливают в штативе, выдержав расстояние 2 мм по шаблону.
3. В присутствии преподавателя включают дуговой разряд и устанавливают силу тока 4–5 А. Время непрерывной работы генератора не должно превышать 1–2 мин, после чего его следует отключить на 2–3 мин. Перемещая подставной электрод рукояткой, добиваются максимальной интенсивности спектра. Наводя барабаном треугольник в окуляре на интенсивные линии спектра меди, записывают показания шкалы длин волн, соответствующие наблюдаемым линиям. Сравнивая показания с табличными данными (табл. 3), оценивают поправку, которую следует вводить в показа-

ния стилоскопа. Строят график в координатах «длина волны спектральной линии – показание по шкале длин волн стилоскопа».

Полуколичественное определение содержания легирующих элементов в алюминиевых сплавах:

1. Анализируемый образец, дисковые медные и железные электроды зачищают от окисной пленки.

2. Дисковый медный (железный) электрод устанавливают в штативе, на столик штатива помещают исследуемый образец, расстояние между электродами – 2 мм по шаблону.

3. Включают дугу и изучают аналитические группы линий (по указанию преподавателя), используемые для определения легирующих элементов (рис. 25–27). Нужную область спектра выводят в поле зрения окуляра с учетом оцененной ранее поправки.

4. Визуально определяют соотношение интенсивностей аналитических пар в спектре, после чего, пользуясь стилоскопической табл. 4, дают оценку содержания элемента.

5. В отчете записывают:
- краткую теорию метода;
 - схему стилоскопа СЛ-13 и пояснения к ней;
 - необходимые приборы и материалы;
 - основные этапы работы;
 - таблицу и график, полученные при проверке правильности показаний шкалы стилоскопа;
 - рисунки групп линий, по которым проводились определения;
 - результаты анализа образца.

Т а б л и ц а 3

Характерные линии в спектре меди

Область спектра	Длина волны линии, нм
Зеленая	522,2; 515,3; 510,6
Зеленовато-голубая	486,7; 479,4
Голубая	470,4; 465,1
Синяя	458,7; 450,4; 448,0
Фиолетовая	406,3; 402,3

Т а б л и ц а 4

**Аналитические линии и спектроскопические признаки
для анализа сплавов на основе алюминия**

Определяемый элемент	Длина волны определяемого элемента, нм	Длина волны линии сравнения (меди), нм	Оценка интенсивности	Массовая доля, %
Mg (1)	1 – 518,36	2 – 520,09	$1 \geq 2$	0,1
		3 – 522,01	$1 = 3$	0,3
		4 – 515,32	$1 = 4$	3,0
Fe (1)	1 – 438,36	3 – 437,82	$1 < 4$	0,1
	2 – 440,48	4 – 441,56	$1 = 4$	0,3
			$1 = 3$	0,8
			$2 = 4$	1,5
Fe (2)	1 – 526,95	3 – 524,54	$1 = 3$	0,2
	2 – 522,72	4 – 529,25	$1 \geq 3, 2 < 3$	0,3
			$1 > 3, 2 \leq 3$	0,5
			$2 = 3$	0,7
			$2 \geq 3, 1 \leq 4$	1,0
			$2 > 3$	2,0
			$1 = 4$	3,0

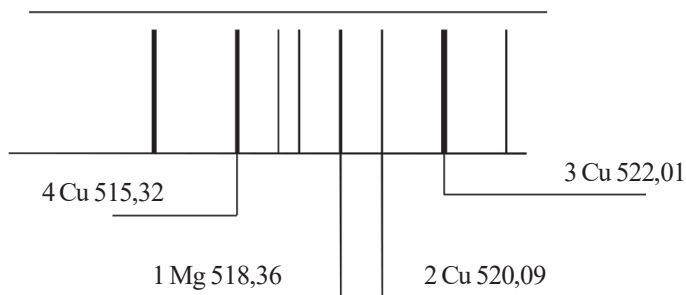


Рис. 25. Группа Mg (1)

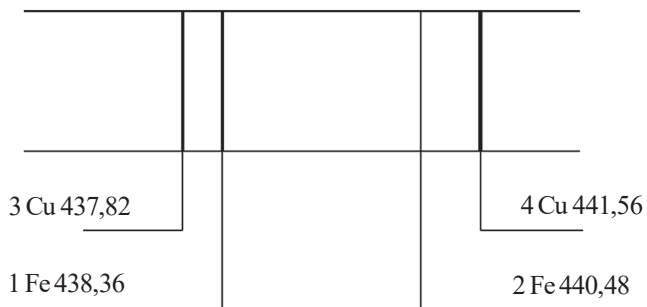


Рис. 26. Группа Fe (1)

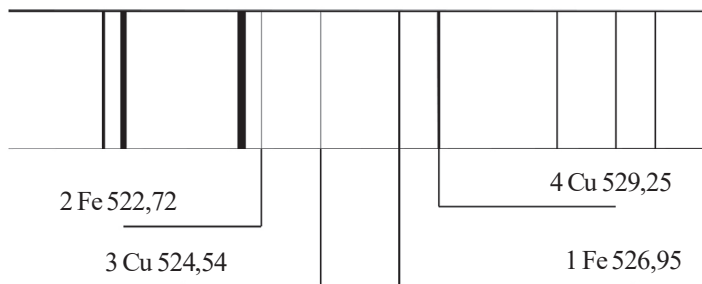


Рис. 27. Группа Fe (2)

Вопросы для самоконтроля

1. Какие процессы происходят при возбуждении атомов в плазме и излучении атомами?
2. Что представляют собой спектры атомов?
3. Какие способы атомизации и возбуждения атомов используют в атомной спектроскопии?
4. От чего зависит число линий в спектре атомов?
5. Какова суть качественного спектрального анализа?
6. Что такое «последние» линии элементов в спектре?
7. Каковы основные погрешности качественного спектрального анализа?
8. Какое уравнение используется при проведении количественного спектрального анализа?
9. Как проводится полуколичественный спектральный анализ?
10. Какова оптическая схема стилоскопа СЛ-13?
11. Что такое «последняя» линия?
12. Почему в качестве аналитических пар спектральных линий в полуколичественном спектральном анализе используются гомологические линии?
13. Объясните устройство и принцип действия стилоскопа.

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) основана на измерении поглощения резонансного излучения свободными атомами, находящимися в газовой фазе. Резонансные линии – это линии спектра атома, отвечающие переходам с первого возбужденного (E^*) на основной (E_0) уровень. Таким образом, если на невозбужденные атомы одного сорта направить излучение с резонансной частотой атомов того же сорта, то излучение будет поглощаться невозбужденными атомами и его интенсивность уменьшится. Резонансная частота удовлетворяет условию $E^* - E_0 = h\nu$. Уменьшение интенсивности резонансного излучения в атомно-абсорбционной спектроскопии подчиняется закону, аналогичному закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \lg(I_0 / I) = k l C,$$

где A – величина, характеризующая поглощение света (оптическая плотность, абсорбция); I_0 – интенсивность падающего света; I – интенсивность проходящего света; k – коэффициент поглощения; l – толщина поглощающего слоя; C – концентрация определяемого элемента.

Согласно приведенному закону меры концентрации элемента служит оптическая плотность. Из формулы видно, что зависимость между светопоглощением и концентрацией линейна. Коэффициент поглощения k пропорционален вероятности конкретного перехода. Обычно наиболее высокие значения k соответствуют переходу электрона с основного на наиболее близкий к нему уровень, т. е. резонансной линии.

Для измерения величины атомного поглощения A необходимо соблюдение двух условий, сформулированных А. Уолшем:

1) $\lambda_{\text{мах исп}} = \lambda_{\text{мах погл}}$, т. е. длина волны, соответствующая максимальному поглощению атомных паров, должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника;

2) полуширина линии поглощения атомных паров должна быть больше полуширины линии испускания источника, т. е. для этих величин должно выполняться соотношение

$$\alpha = \frac{\Delta\nu_{1/2\text{исп}}}{\Delta\nu_{1/2\text{погл}}} \leq 1.$$

Если первое условие не выполняется, атомной абсорбции вообще не происходит. Если не выполняется второе условие Уолша, то атомами поглощается лишь малая часть излучения источника (из-за того, что контур эмиссионной линии шире контура линии поглощения). Это приводит к резкому ухудшению чувствительности атомно-абсорбционного определения. Полуширина атомной линии поглощения составляет менее 0,01 нм. Следовательно, полуширина соответствующей полосы испускания (эмиссии) должна быть меньше 0,005 нм. Спектрометр для ААС состоит из источника первичного излучения, который дает поглощаемое излучение; источника свободных атомов (атомизатора) с соответствующей системой ввода пробы; оптической диспергирующей системы; детектора и электроники для сбора, обработки и редактирования данных.

В качестве источника излучения чаще всего используют лампы с полым катодом, которая испускает интенсивные узкие линии элемента, входящего в состав катода. Она является газоразрядной и представляет собой цилиндрический стеклянный баллон, наполненный инертным газом (аргоном или неоном) с давлением 1–3 мм рт. ст. Внутри находятся полый катод цилиндрической формы и вольфрамовая проволочка-анод. Катод лампы выполнен из определяемого элемента или его сплава.

Когда между катодом и анодом проходит постоянный ток с напряжением 400–600 В, благородный газ ионизируется. Положительно заряженные ионы газа с большой скоростью ударяют в катод, выбивают из него атомы определяемого элемента и термически возбуждают их до высокого энергетического уровня. Менее чем через 10 с возбужденные атомы возвращаются в основное состояние, излучая свет определенных длин волн.

Для ламп с полым катодом всегда выполняется первое условие Уолша, поскольку катод выполнен из того самого элемента, который необходимо определить в пробе. В результате излучается свет нужной длины волны, который поглощается в атомизаторе атомами определяемого элемента. Конструкция лампы с полым катодом обеспечивает выполнение и второго условия Уолша: излучаемая эмиссионная линия значительно уже линии атомного поглощения данного элемента.

Роль атомизатора заключается в том, чтобы перевести пробу в свободные атомы, главным образом в основном состоянии. Свободные атомы должны находиться на оптическом пути между источником первичного излучения и диспергирующей системой так, чтобы длина поглощающего слоя была большой. Идеальный атомизатор должен осуществлять полную атомизацию пробы. Обычно используют атомизаторы двух типов – пламя и электротермический атомизатор (печь).

Пламя – это низкотемпературная плазма, в которой протекающие химические реакции поддерживают температурный баланс. В атомной спектроскопии обычно используют пламя горючих газов в смеси с окислителями. Чувствительность атомно-абсорбционного анализа с атомизацией в пламени ограничена происходящими в нем побочными реакциями и кратким временем пребывания частиц (10^{-3} с).

Для увеличения чувствительности влияние этих двух факторов нужно исключить или резко уменьшить. Достигается это проведением атомизации в *специальной печи* (т. е. в ограниченном объеме) и в инертной атмосфере, исключающей побочные реакции. Такая печь должна быстро (в течение секунд) и воспроизводимо нагреваться до нужной температуры (от 50 до 3000 °С) и иметь малую массу (для уменьшения тепловой инерции). В печи должна быть изотермическая зона, в которой и следует производить атомизацию; в противном случае проба конденсируется на более холодных стенках.

Печь должна быть выполнена из материала, обладающего высокой тепло- и электропроводностью, хорошими механическими

качествами, коррозионной устойчивостью во всем температурном интервале, температурой плавления, значительно большей 3000 °С, и ничтожным содержанием примесей (менее 10^{-6} %). Единственным материалом, удовлетворяющим этим требованиям, является графит. В атомизаторе происходят *испарение* составных частей пробы, их *диссоциация* на свободные атомы, *возбуждение* атомов под действием внешнего излучения и, как побочный процесс, *ионизация* атомов.

Роль *монохроматора* в атомно-абсорбционной спектроскопии заключается в отсечении лишних линий испускания лампы с полым катодом, молекулярных полос и постороннего внешнего излучения. Диапазон длин волн, представляющий интерес для ААС, простирается от 193,7 нм (резонансная линия аргона) до 851 нм (линия, используемая для определения цезия). Обычно для монохроматизации используют дифракционные решетки. Как и в молекулярной фотометрии, в ААС применяют одно- и двухлучевые системы спектрометров.

При стабильной работе источника излучения и распылителя, постоянной температуре пламени (или графитовой кюветы) и постоянном давлении сигнал абсорбции прямо пропорционален концентрации определяемого элемента. Поэтому для количественного анализа используют метод градуировочного графика и метод добавок. Атомно-абсорбционная спектроскопия – высокочувствительный метод количественного определения более 60 металлов и некоторых неметаллов. Резонансные линии неметаллов обычно лежат в области спектра ниже 200 нм, что ограничивает применение обычных спектрофотометров с пламенными атомизаторами для их определения. В то же время существуют способы косвенного определения неметаллов по величине поглощения молекулярных полос. Для многих элементов пределы обнаружения методом ААС в пламенном варианте лежат в интервале 1–30 мкг/мл.

Аппаратура для атомно-абсорбционного анализа

СПЕКТРОМЕТР SOLAAR M6

Прибор является двойным симметричным спектрометром. Слева от вертикальной турели (лампового отделения) находится отсек пламенного, справа – отсек электротермического атомизатора (рис. 28). Атомизаторы закреплены неподвижно и не требуют юстировки при переходе от анализа в разных атомизаторах, переключение осуществляется автоматическим поворотом зеркала (оптического коммутатора).

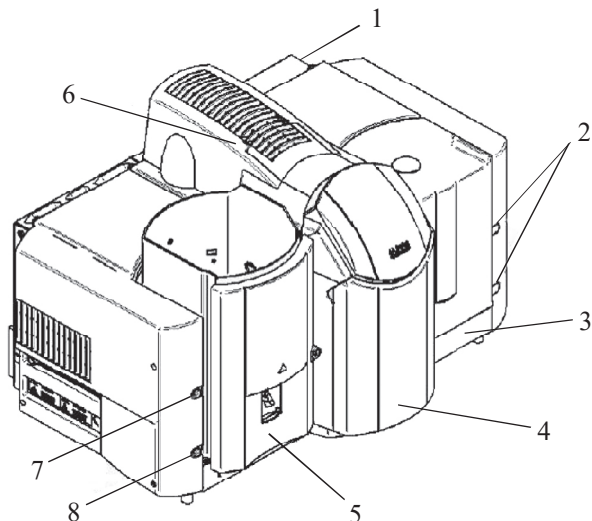


Рис. 28. Схема расположения основных узлов
в спектрометре SOLAAR M6:

1 – главный выключатель; 2 – точки крепления автосамплера графитовой печи;
3 – правое отделение (электротермический атомизатор); 4 – ламповое отделение;
5 – левое отделение (пламенный атомизатор); 6 – крышка отделения дейтериевой
лампы; 7 – поджиг пламени; 8 – продувка/выключение пламени

Отделение для ламп с полым катодом находится в средней части прибора, над ним располагается дейтериевый корректор фона, далее за ним – детектор. Спектрометр укомплектован автосамплером

(автоматическим пробоотборником) графитовой печи, который позволяет вести не только последовательный анализ до 60 образцов, но также при помощи программного обеспечения и встроенного микрошприца выполнять автоматическое разбавление проб.

Нагрев графитовой кюветы производится при помощи трубчатой печи, а охлаждение – с помощью высокоэффективного водяного охладителя. Операции нагрева и охлаждения занимают всего несколько секунд.

Спектрометр полностью управляется персональным компьютером с помощью оригинального программного обеспечения Solaar M6. Программа позволяет создавать методы анализа с определенной последовательностью действий, а также производить настройку и юстировку деталей спектрометра, а именно оптики, положения горелки, условий цикла электротермической атомизации и др.

В спектрометре реализована двулучевая оптическая схема Стокдейла с оптическим коммутатором (рис. 29). Одновременно можно работать только на одном атомизаторе. Луч от источника с помощью зеркала (коммутатора) направляется на один из атомизаторов. Один луч проходит через образец в соответствующем атомизаторе и с помощью поворотных зеркал попадает на детектор. Второй луч проходит через неработающий атомизатор (через пустую графитовую кювету либо горелку) и служит лучом сравнения. При помощи таких же поворотных зеркал луч сравнения попадает на тот же детектор.

В качестве монохроматора в спектрометре используется решетка Эшелле (с перекрестной дисперсией). В качестве первичного источника узкополосного излучения применяются лампы с полым катодом.

Пламенный атомизатор состоит из горелки, распылительной камеры, системы подачи газов, системы поджига пламени, системы слива. Подача пробы в пламя и предварительное ее смешение с горючим газом и газом-окислителем происходит в распылительной камере. В задачу системы «распылитель–горелка» входят собственно распыление, т. е. превращение раствора пробы в аэрозоль, отбор фракции аэрозоля с нужным размером капелек, смешение

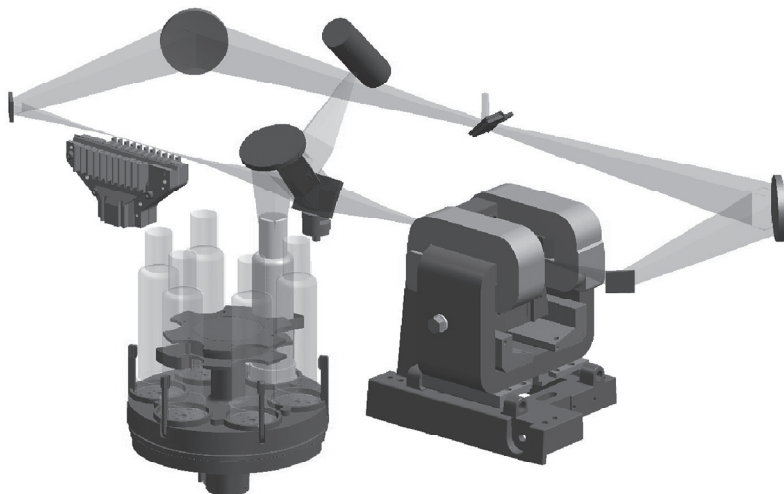


Рис. 29. Ход оптического луча в спектрометре Solaar M6

отобранной фракции с компонентами горючей газовой смеси и введение полученной смеси в горелку.

Из распылительной камеры смесь газов поступает в горелку, в пламени которой происходят испарение растворителя, переводение солей в газообразное состояние и атомизация. В спектрометре SOLAAR M6 для атомизации используется однощелевая титановая горелка (рис. 30) с размерами щели $0,8 \times 50$ мм, что обеспечивает ламинарный поток газов и большую длину пламени.

Поджиг пламени осуществляется посредством искры. Перед поджигом при продувке смесь горючего газа и окислителя натекает в специальную ванночку (углубление), находящуюся на корпусе горелки, искра проскакивает между электродом поджига и корпусом горелки, и фронт распространяется на всю длину горелки.

О с н о в н ы е п р а в и л а р а б о т ы с п р и б о р о м

Подготовку прибора к работе осуществляет преподаватель или инженер.

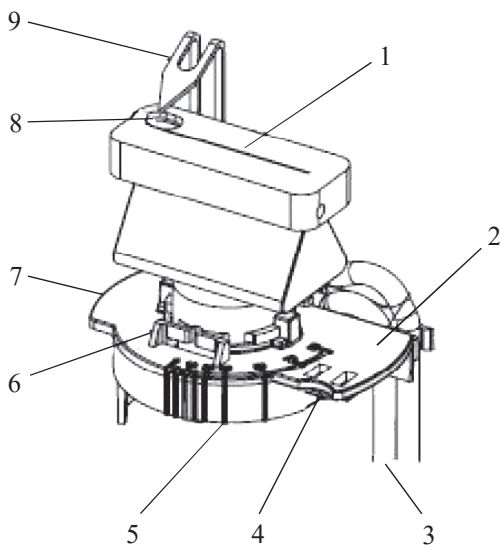


Рис. 30. Универсальная титановая горелка спектрометра SOLAAR M6:
 1 – щель горелки; 2 – основание горелки; 3 – кабели питания горелки; 4 – пластинка для чистки горелки; 5 – шкала угла поворота горелки; 6 – зажим крепления горелки; 7 – основание горелки; 8 – ванночка поджига; 9 – электрод поджига

Работа с пламенным атомизатором спектрометра SOLAAR M6.

Перед поджигом пламени необходимо убедиться, что

- газовые подводы установлены правильно и подсоединены, утечки отсутствуют, давление в газовой линии оптимальное;
- распылительная камера частая, сливная трубка заполнена чистой водой (или растворителем);
- жидкость из распылительной камеры свободно стекает в сливной контейнер;
- горелка чистая и установлена правильно;
- дверца отделения пламенного атомизатора плотно закрыта;
- вытяжная вентиляция включена и работает корректно;
- воздушный компрессор включен;
- когда давление газа правильное и расположение горелки верное, кнопка «Продувка/поджиг пламени», расположенная в левой части спектрометра, мигает.

Чтобы зажечь пламя, необходимо

1) открыть баллон с ацетиленом и выставить давление на внутренней стороне 1,0–1,1 атм;

2) убедиться с помощью манометра, расположенного в лаборатории, что давление в газовой линии выставлено правильное;

3) убедиться, что кнопка «Поджиг пламени» мигает;

4) нажать и удерживать кнопку «Продувка/выключение пламени» до щелчка (нескольких секунд) и удерживать еще в течение 2–3 с;

5) нажать и удерживать кнопку «Поджиг пламени» до тех пор, пока не установится первичное пламя (в это время проскакивает высоковольтная искра, которая поджигает пламя):

– первичное пламя горит на стехиометрической смеси воздух/газ-окислитель.

– если пламя не устанавливается в течение 30 с, автоматическая система поджига прерывает работу. Чтобы провести вторую попытку, необходимо подождать около 30 с;

6) с помощью программного обеспечения установить нужную скорость подачи газа-окислителя;

7) убедиться, что фронт пламени ровный, пламя горит стабильно.

Чтобы погасить пламя, необходимо

1) распылять чистую воду (или растворитель) с целью удаления следов проанализированной пробы из распылительной камеры и сливной системы;

2) нажать и удерживать 2–3 с кнопку «Продувка/выключение пламени»:

– газ-окислитель автоматически будет заменен на воздух, если это необходимо;

– поток газа увеличится для создания богатого пламени;

– после этого пламя потухнет.

Порядок работы. Перед проведением измерений для обеспечения стабильности и воспроизводимости результатов, а также для того, чтобы минимизировать образование углеродного налета при использовании смеси ацетилен–закись азота, необходимо прогреть горелку.

Для прогрева горелки при работе с пламенем ацетилен-воздух, необходимо:

1) с помощью программного обеспечения выбрать нужный метод анализа, выбрать тип пламени ацетилен–воздух и установить поток газа в диапазоне 0,8–1,1 л/мин;

2) произвести поджиг пламени и убедиться в правильном и устойчивом горении;

3) распылять деионизованную воду;

4) с помощью программного обеспечения осуществить процесс «Установка пламени»;

5) дать пламени гореть в течение 10 мин перед началом проведения анализа;

6) установить начальное значение потока газа, необходимое для анализа.

Лабораторная работа 5

Атомно-абсорбционное определение металлов в водопроводной или природной воде

Цель работы – количественное определение содержания металлов (железа, цинка, никеля, магния) в воде.

Сущность работы. Определение концентрации анализируемого элемента осуществляется методом градуировочного графика.

Необходимые приборы и материалы:

1. Спектрометр SOLAAR М6.
2. Основной стандартный раствор, содержащий 100 мг/л железа (цинка, никеля, магния).
3. Мерные колбы вместимостью 50, 100 мл.
4. Мерные пипетки вместимостью 5,0; 10,0; 25,0 мл.

Ход работы. Для построения градуировочного графика готовят стандартные растворы, содержащие 0,1; 1,0; 5,0; 10,0 мг/л соответствующего металла.

Подготавливают атомно-абсорбционный прибор к работе в соответствии с инструкцией, устанавливают в турель нужную лампу с полым катодом. Устанавливают основные рабочие параметры прибора. Например, при определении железа:

длина волны λ (Fe), нм	248,3
время измерения, с	4,0
ток лампы, %	50
ширина щели, нм	0,2
учет неселективного поглощения	D2
поток топлива, л/мин	0,9
время распыления, с	4
высота горелки, мм	7,0

Для определения содержания других элементов используются соответствующие аналитические линии (нм):

Mg	285,2
Zn	213,9
Ni	232,0

Открывают баллон с ацетиленом, устанавливают давление по манометру 1–1,5 бар. Включают воздушный компрессор. Соответствующей клавишей производят продувку газового тракта, проверяют чистоту электрода поджига и щели горелки, при необходимости очищают их прилагающимся щупом. Зажигают горелку прибора. Выполняют настройку оптики прибора, потока топлива. Нулевой раствор, дистиллированную воду, вводят в пламя горелки. Измеряют атомную абсорбцию стандартных растворов и строят градуировочный график в координатах $C_{\text{мг/л}} - I_A$.

Полученную у руководителя контрольную задачу анализируют, как указано выше, и по графику рассчитывают концентрацию железа в мг/л.

Вопросы для самоконтроля

1. На чем основан метод атомной абсорбции?
2. С абсорбцией какого вида излучения имеют дело в атомно-абсорбционном анализе?
3. Какие способы атомизации используются в серийных атомно-абсорбционных приборах?
4. Какое пламя и диапазон температур используются в аналитической атомной абсорбции?
5. Каким уравнением описывается поглощение атомной плазмы?
6. Каким требованиям должен удовлетворять источник света?
7. Какова роль лампы с полым катодом?
8. Можно ли методом ААС определить одновременно несколько элементов в их смеси?
9. Для чего в атомно-абсорбционных спектрометрах имеется монохроматизатор, учитывая, что лампа с полым катодом дает узкополосное излучение?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Аналитическая химия : учеб. : в 3 т. – Т. 1 : Методы идентификации и определения веществ / А. А. Белюстин, М. И. Булатов, А. И. Дробышев и др. ; под ред. Л. Н. Москвина. – М. : Академия, 2008. – 576 с.

Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т. – Т. 2 / ред. Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмер ; пер. с англ. А. Г. Борзенко [и др.] под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Мир : АСТ, 2004.

Васильев В. П. Аналитическая химия : лабораторный практикум : учеб. пособие / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Дрофа, 2004. – 416 с.

Детлаф А. А. Курс физики : учеб. пособие / А. А. Детлаф, Б. М. Яворский. – 8-е изд., стер. – М. : Академия, 2009. – 720 с.

Кристиан Г. Аналитическая химия : учеб. : в 2 т. – Т. 2 / Г. Кристиан ; пер. с англ. А. В. Гармаша и др. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 504 с.

Основы аналитической химии : практическое руководство : учеб. пособие / Ю. А. Барбалат, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш и др. ; под ред. Ю. А. Золотова. – 2-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2003. – 463 с.

Отто М. Современные методы аналитической химии : в 2 т. – Т. 1 / М. Отто ; пер. с нем. и ред. А. В. Гармаша. – М. : Техносфера, 2003. – 416 с.

Трофимова Т. И. Курс физики : учеб. пособие / Т. И. Трофимова. – 18-е изд., стереотип. – М. : Академия, 2010. – 557 с.

Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / В. Шмидт ; пер. с англ. Н. П. Ивановской под ред. С. В. Савилова. – М. : Техносфера, 2007. – 368 с.

Учебное издание

Емельянова Юлия Валерьевна
Морозова Мария Витальевна
Буянова Елена Станиславовна

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Практикум

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Т. А. Федорова*
Корректор *Т. А. Федорова*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

Подписано в печать 16.10.17. Формат 60×84/16.

Бумага офсетная. Цифровая печать.

Уч.-изд. л. 4,5. Усл. печ. л. 5,12. Тираж 50 экз. Заказ 125.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

